

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-195628

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14

(21)Application number : 10-276937

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.09.1998

(72)Inventor : KONDO SEIICHI
HONMA YOSHIO
SAKUMA NORIYUKI
TAKEDA KENICHI
HINODE KENJI

(30)Priority

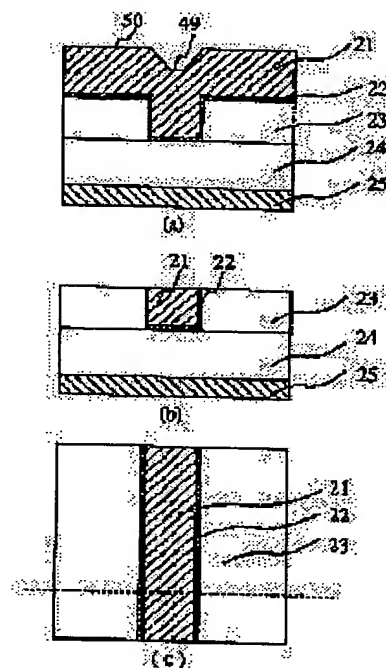
Priority number : 09299940 Priority date : 31.10.1997 Priority country : JP

(54) POLISHING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress occurrence of dishing or erosion at the time of forming buried wiring, by mechanically rubbing the surface of a metallic film by using such an abrasive solution that contains abrasive grains at a low concentration of a specific wt.% or lower, and has a pH and an oxidation-reduction potential which fall within the corrosive region of the metallic film.

SOLUTION: After a BPSG film (boron- and phosphorus-added silicon oxide film 24 and a silicon oxide film 23 are formed on a silicon substrate 25 on which an impurity-doped layer or insulating film is formed, a groove pattern for wiring is formed into the silicon oxide film 24 to a depth of 500 nm through a lithography process and a dry etching process. Then, after a TiN layer 22 is formed on the silicon oxide film 23 as an adhesive layer, a thin copper film 21 is continuously formed in a vacuum by the sputtering method. After the copper film 21 is formed, the surface of the film 21 is mechanically rubbed by using such an abrasive solution that contains abrasive grains at a low concentration of <1 wt.%, and has a pH of <7 and an oxidation-reduction potential of >0.2 which fall within the corrosive region of the film 21.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

POLISHING METHOD

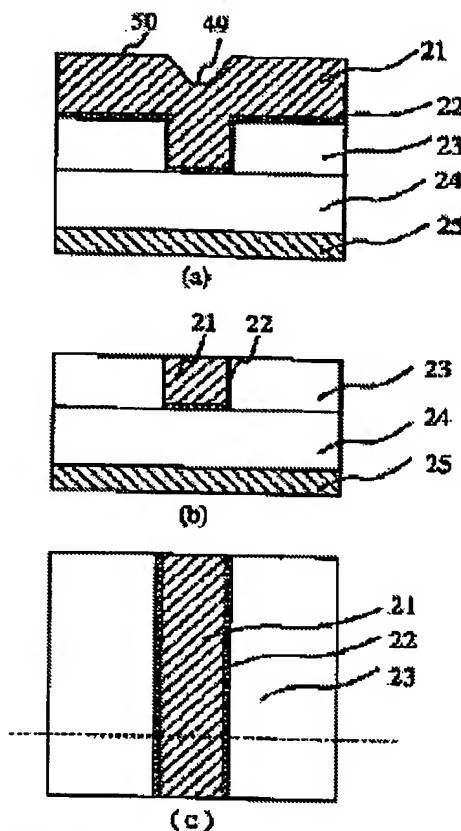
Patent number: JP11195628
Publication date: 1999-07-21
Inventor: KONDO SEIICHI; HONMA YOSHIO; SAKUMA NORIYUKI; TAKEDA KENICHI; HINODE KENJI
Applicant: HITACHI LTD
Classification:
- international: H01L21/304; B24B37/00; C09K3/14
- european:
Application number: JP19980276937 19980930
Priority number(s): JP19980276937 19980930; JP19970299940 19971031

Report a data error here

Abstract of JP11195628

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress occurrence of dishing or erosion at the time of forming buried wiring, by mechanically rubbing the surface of a metallic film by using such an abrasive solution that contains abrasive grains at a low concentration of a specific wt.% or lower, and has a pH and an oxidation-reduction potential which fall within the corrosive region of the metallic film.

SOLUTION: After a BPSG film (boron- and phosphorus-added silicon oxide film 24 and a silicon oxide film 23 are formed on a silicon substrate 25 on which an impurity-doped layer or insulating film is formed, a groove pattern for wiring is formed into the silicon oxide film 24 to a depth of 500 nm through a lithography process and a dry etching process. Then, after a TiN layer 22 is formed on the silicon oxide film 23 as an adhesive layer, a thin copper film 21 is continuously formed in a vacuum by the sputtering method. After the copper film 21 is formed, the surface of the film 21 is mechanically rubbed by using such an abrasive solution that contains abrasive grains at a low concentration of <1 wt.%, and has a pH of <7 and an oxidation-reduction potential of >0.2 which fall within the corrosive region of the film 21.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

甲第2号証

【添付書類】

20  3/0

甲第2号証

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-195628

(43) 公開日 平成11年(1999)7月21日

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	P J
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304 6 2 2 D
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00 H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z
		5 5 0 D
		5 5 0 M

審査請求 未請求 請求項の数48 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平10-276937	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成10年(1998)9月30日	(72) 発明者	近藤 誠一 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平9-299940	(72) 発明者	本間 喜夫 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
(32) 優先日	平9(1997)10月31日	(72) 発明者	佐久間 重之 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	弁理士 小川 勝男

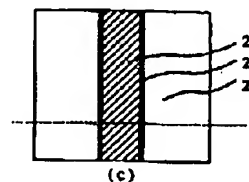
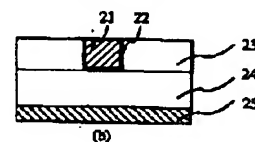
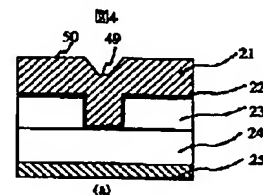
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 スクラッチや割れ、ディッシング、エロージョンを抑制し、また、複雑な洗浄プロセスや研磨剤供給／処理装置を必要とせず、研磨剤や研磨布等の消耗品のコストを抑えた研磨技術を提供する。

【解決手段】 溝を有する絶縁膜23上に形成された金属膜21を、酸性性物質と酸化物を水溶化する物質を含み、研磨砥粒を含まない研磨液で研磨する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属膜の少なくとも一部を除去する研磨方法において、

1重量%未満の研磨砥粒を含み、pH及び酸化還元電位が前記金属膜の腐食域である研磨液を用い、前記金属膜表面を機械的に摩擦することを特徴とする研磨方法。

【請求項2】絶縁膜上に形成され、金属膜の少なくとも一部を除去する研磨方法において、

1重量%未満の研磨砥粒と、酸化性物質と、酸化物を水溶性化する物質とを含み、pH及び酸化還元電位が前記金属膜の腐食域である研磨液を用い、前記金属膜表面を機械的に摩擦することを特徴とする研磨方法。

【請求項3】前記金属膜は、銅もしくは銅を主成分とする合金もしくは銅化合物を含むことを特徴とする請求項2記載の研磨方法。

【請求項4】前記金属膜は、タングステンやタングステン合金もしくはタングステン化合物を含むことを特徴とする請求項2記載の研磨方法。

【請求項5】前記金属膜は、チタンやチタン合金もしくはチタン化合物を含むことを特徴とする請求項2記載の研磨方法。

【請求項6】前記チタン化合物は、窒化チタンであることを特徴とする請求項5記載の研磨方法。

【請求項7】前記研磨液は、前記金属膜に対する防食性物質もしくは界面活性剤を含むことを特徴とする請求項2乃至6の何れかに記載の研磨方法。

【請求項8】前記研磨液は、研磨する基体中に存在する金属膜に対する防食性物質を含むことを特徴とする請求項2乃至7の何れかに記載の研磨方法。

【請求項9】前記防食性物質はベンゾトリアゾールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項7乃至8記載の何れかに記載の研磨方法。

【請求項10】前記ベンゾトリアゾールまたはその誘導体の濃度は、0.001～1重量%の範囲内にあることを特徴とする請求項9記載の研磨方法。

【請求項11】前記界面活性剤はポリアクリル酸アンモニウム塩であることを特徴とする請求項7記載記載の研磨方法。

【請求項12】前記酸化性物質は過酸化水素であることを特徴とする請求項2乃至10の何れかに記載の研磨方法。

【請求項13】前記酸化性物質は、少なくとも硝酸第二鉄および過ヨウ素酸カリウムのいずれか一者を含むことを特徴とする請求項2乃至10の何れかに記載の研磨方法。

【請求項14】前記酸化物を水溶性化する物質は、酸もしくはその塩を含むことを特徴とする請求項2乃至13の何れかに記載の研磨方法。

【請求項15】前記酸は、有機酸であることを特徴とする請求項14記載の研磨方法。

【請求項16】前記有機酸は、クエン酸もしくはリンゴ酸であることを特徴とする請求項15記載の研磨方法。

【請求項17】前記酸化物を水溶性化する物質は、アンモニウム化合物を含むことを特徴とする請求項2乃至13の何れかに記載の研磨方法。

【請求項18】前記酸化物を水溶性化する物質は、少なくとも水酸化アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび塩化アンモニウムのいずれか一者を含むことを特徴とする請求項2乃至13の何れかに記載の研磨方法。

【請求項19】前記研磨砥粒の濃度は、0.5重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至18の何れかに記載の研磨方法。

【請求項20】前記研磨砥粒の濃度は、0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至18の何れかに記載の研磨方法。

【請求項21】前記研磨砥粒の濃度は、0.05重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至18の何れかに記載の研磨方法。

【請求項22】前記研磨砥粒の濃度は、0.01重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至18の何れかに記載の研磨方法。

【請求項23】前記研磨砥粒の濃度は、0.001重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至18の何れかに記載の研磨方法。

【請求項24】前記研磨砥粒の濃度は、0.0001重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至18の何れかに記載の研磨方法。

【請求項25】前記研磨液は、研磨砥粒を含まないことを特徴とする請求項1乃至18の何れかに記載の研磨方法。

【請求項26】前記研磨液中の研磨砥粒の濃度は、前記研磨砥粒を含まない前記研磨液を用いたときの研磨速度の10倍以内の研磨速度となる濃度範囲内にあることを特徴とする請求項1乃至18の何れかに記載の研磨方法。

【請求項27】前記研磨液を用いたときの研磨速度が、前記研磨液中に前記金属膜を浸したときのエッチング速度の10倍以上であることを特徴とする請求項1乃至26の何れかに記載の研磨方法。

【請求項28】前記研磨液を用いたときの研磨速度が10nm/minを超えることを特徴とする請求項1乃至27の何れかに記載の研磨方法。

【請求項29】絶縁膜上に形成された金属膜の少なくとも一部を除去する研磨方法において、1重量%未満の研磨砥粒と、過酸化水素と、クエン酸もしくはリンゴ酸とを含む研磨液を用い、前記金属膜表面を摩擦することにより前記金属膜表面を除去することを特徴とする研磨方法。

【請求項30】絶縁膜上に形成された金属膜の少なくとも一部を除去する研磨方法において、

1重量%未満の研磨砥粒と、酸化性物質と、酸化物を水溶性化する物質と、防食性物質を含み、pH及び酸化還元電位が前記金属膜の腐食域である研磨液を用い、前記金属膜表面を機械的に摩擦をかけることにより前記金属膜表面を除去することを特徴とする研磨方法。

【請求項31】前記防食性物質は、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項30記載の研磨方法。

【請求項32】絶縁膜上に形成された金属膜の少なくとも一部を除去する研磨方法において、

1重量%未満の研磨砥粒と、硝酸と、防食性物質とを含む研磨液を用い、前記金属膜表面を摩擦することにより前記金属膜表面を除去することを特徴とする研磨方法。

【請求項33】不純物ドーブ層を有する基体を準備する工程と、

前記不純物ドーブ層上に開口部を有する絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜が形成された基体上に金属膜を形成する工程と、

1重量%未満の研磨砥粒と、酸化性物質と、酸化物を水溶性化する物質とを含み、pH及び酸化還元電位が前記金属膜の腐食域である研磨液を用い、前記金属膜表面を機械的に摩擦をかけることにより前記金属膜表面を除去し、前記絶縁膜を露出させる工程と、その後、前記基体を洗浄する工程と、

洗浄された前記基体を乾燥する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項34】前記研磨砥粒の濃度は、0.01重量%以下であることを特徴とする請求項33記載の半導体装置の製造方法。

【請求項35】第1の配線層を有する基体を準備する工程と、

前記第1の配線層が露出される開口部を有する第1の絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜が形成された基体上に金属膜を形成する工程と、

1重量%未満の研磨砥粒と、酸化性物質と、酸化物を水溶性化する物質を含み、pH及び酸化還元電位が前記金属膜の腐食域である研磨液を用い、前記金属膜表面を機械的に摩擦をかけることにより前記金属膜表面を除去し、前記絶縁膜を露出させる工程と、その後、

前記基体を洗浄する工程と、

洗浄された前記基体を乾燥する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項36】前記研磨砥粒の濃度は、0.01重量%以下であることを特徴とする請求項35記載の半導体装置の製造方法。

【請求項37】導電体層を有する基体を準備する工程と、

前記導電体層上に開口部を有する絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜が形成された基体上に、窒化チタン膜と銅を主成分とする金属膜を含む積層膜を形成する工程と、

0.01重量%未満のアルミナ研磨砥粒と、過酸化水素と、クエン酸もしくはリンゴ酸を含む研磨液を用い、前記積層膜を機械的に摩擦する工程と、その後、前記基体を洗浄する工程と、

洗浄された前記基体を乾燥する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項38】導電体層を有する基体を準備する工程と、

前記導電体層上に第1の開口部を有する第1の絶縁膜を形成する工程と、

溝状の開口部および前記第1の開口部が露出する第2の開口部とを有する第2の絶縁膜を前記基体上に形成する工程と、

前記第2の絶縁膜が形成された基体上に、金属膜を形成する工程と、

1重量%未満の研磨砥粒と、酸化性物質と、前記金属膜の酸化物を水溶性化する物質を含み、pH及び酸化還元電位が前記金属膜の腐食域である研磨液を用い、前記金属膜を摩擦する工程と、

その後、前記基体を洗浄する工程と、

洗浄された前記基体を乾燥する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項39】前記研磨液は、さらにベンゾトリアゾールを含むことを特徴とする請求項37乃至38記載の半導体装置の製造方法。

【請求項40】第1の配線層を有する基体を準備する工程と、

前記第1の配線層が露出される開口部を有する第1の絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜が形成された基体上に金属膜を形成する工程と、

1重量%未満の研磨砥粒と、酸化性物質と、酸化物を水溶性化する物質と、前記第1の配線材料に対する防食性物質とを含み、pH及び酸化還元電位が前記金属膜の腐食域である研磨液を用い、前記金属膜表面を機械的に摩擦することにより前記金属膜表面を除去し、前記絶縁膜を露出させる工程と、その後、

前記基体を洗浄する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項41】前記防食性物質は、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項40記載の研磨方法。

【請求項42】前記研磨処理の終点検出は、研磨装置の研磨定盤もしくはウェハホルダの回転トルク変化を用いてなされることを特徴とする請求項1乃至41記載の研磨方法。

【請求項43】前記研磨処理の終点検出は、研磨処理後の研磨液の光学的スペクトルを用いてなされることを特徴とする請求項1乃至41記載の研磨方法。

【請求項44】前記研磨処理の終点検出は、基体からの光反射スペクトルを用いてなされることを特徴とする請求項1乃至41記載の研磨方法。

【請求項45】金属膜2を内部に含む絶縁膜上に形成された金属膜1の少なくとも一部を除去する研磨方法において、

前記金属膜2に対する防食剤を含む研磨液を用い、前記金属膜1表面を摩擦することにより前記金属膜1表面を除去することを特徴とする研磨方法。

【請求項46】前記金属膜1が銅もしくは銅を主成分とする合金もしくは銅合金であり、前記金属膜2がタングステンやタングステン合金もしくはタングステン化合物であることを特徴とする請求項45記載の研磨方法。

【請求項47】前記防食剤がベンゾトリアゾールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項45記載の研磨方法。

【請求項48】ベンゾトリアゾールまたはその誘導体を含み、絶縁膜上に形成されたタングステンやタングステン合金もしくはタングステン化合物の少なくとも一部を除去するための研磨液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属膜の研磨に関し、特に半導体装置の配線工程における研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許No. 4944836に開示されている。

【0003】また、最近LSIの高速性能化を達成するために、配線材料を従来のアルミニウム合金から低抵抗の銅合金を利用しようとするのが試みられている。しかし、銅合金はアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、加工して溝の形成された絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積し、溝内に埋め込まれた部分以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】配線に用いられる銅合金等の金属のCMPに用いられる研磨剤は、固体砥粒と酸化性物質を主成分とするものが一般的である。酸化性物質の酸化作用で金属表面を酸化しながら、固体砥粒によってその酸化物を

機械的に除去するのが基本的なCMPのメカニズムである。これに関しては、株式会社サイエンスフォーラム発行、柏木正弘編集「CMPのサイエンス」1997年8月20日発行の第299頁に開示されている。

【0005】固体砥粒としては、数10～数100nmの粒子径を持つアルミナ砥粒やシリカ砥粒が知られているが、一般に市販されている金属研磨用の固体砥粒のほとんどは前者である。

【0006】酸化性物質としては、過酸化水素（ H_2O_2 ）、硝酸第二鉄（ $Fe(NO_3)_2$ ）、過ヨウ素酸カリウム（ KIO_3 ）が一般に広く用いられており、これらは例えば、上記の「CMPのサイエンス」の第299頁から第300頁に開示されている。

【0007】

【本発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の金属膜研磨用の固体砥粒を主成分として含む研磨剤を用いてCMPにより配線及びプラグを形成する場合、以下の（1）～（8）に挙げる問題が発生している。

【0008】（1）絶縁膜に形成された溝の内部に埋め込まれる金属配線の表面中央部分が周辺部分よりも過剰に研磨されて凹む現象（以後ディッシングと記す）や配線部周囲の絶縁膜表面が研磨される現象（以後エロージョンと記す）が発生する（図5（a）（b））。

【0009】本来、金属膜研磨用の研磨剤の金属／絶縁膜の選択比は10以上とかなり高いものであるが、この値は平坦な金属膜のみが形成されたウエハと平坦な絶縁膜のみが形成されたウエハを用いてそれぞれ別々にCMPを行い、両者の研磨速度の比をとって得られたものである。

【0010】しかし、配線パターンとなる溝が形成された絶縁膜上に金属膜が堆積されたウエハのCMPでは、局所的に過剰に研磨される箇所が発生することが知られている。これは、CMP前のウエハ表面には配線パターンとなる溝を反映した凹凸が金属膜の表面に生じており、CMPを行う場合にパターン密度に応じて局所的に高い圧力がかかり、その部分の研磨速度が速くなるためである。

【0011】したがって、ディッシングやエロージョンは金属部分の面積が広いパッド（0.1mm角程度の面積）や密集配線パターンで顕著な問題となる。これらは、ジャーナルオブ・エレクトロケミカル・ソサエティ第141巻第10号、1994年10月、第2842頁～第2848頁（J. Electrochem. Soc. Vol. 141, No. 10, October 1994, p. 2842～p. 2848）に記載されている。

【0012】（2）研磨用の固体砥粒によりスクラッチ（研磨傷）が発生する。特に、金属研磨の砥粒の主材料であるアルミナは絶縁膜の主材料である酸化シリコンよりも硬度が高い。そのため、配線用金属膜の表面だけで

なくCMPによって露出した絶縁膜の表面にもスクラッチが発生する。絶縁膜表面のスクラッチには研磨剤が残留して重金属イオン汚染による半導体素子の動作不良が生じたり、上層配線の加工形状に影響を与え短絡不良を発生させたりする。また、金属膜表面のスクラッチは導通不良やエレクトロマイグレーション耐性の劣化の原因となる。

【0013】スクラッチを防ぐために研磨荷重や定盤回転数を低くしてCMPを行う方法が取られている。しかし、銅のような軟質金属ではこの方法でもスクラッチを防ぐことは難しい。

【0014】軟質研磨布を用いることによりスクラッチを低減できるが、ディッシングやエロージョンが大きくなりCMP後の平坦性は劣化する。そこで硬質研磨布で途中までCMPを行った後、軟質研磨布で仕上げ研磨を行う2段階CMPも提案されている。しかしながら、この場合スループットが低下するという新たな問題が生じる。

【0015】(3) CMPを行うと研磨砥粒と金属膜表面の間に高い摩擦力が生じるため、金属膜と下地絶縁層との間や、下地絶縁層内の塗布ガラス（以下SOGという）と化学気相蒸着（以下CVDという）酸化膜の間ではがれが発生する。はがれ防止策として研磨荷重や定盤回転数を低くする方法もあるが、完全に防止しようとするとも研磨速度が下がり研磨時間が長くなるため実用的ではない。また、軟質研磨布を用いると解決する場合もあるが、ディッシングやエロージョンが大きくなり、CMP後の平坦性が劣化する。

【0016】(4) CMP直後のウエハ表面には研磨砥粒が多数残留するために、次工程を行う前に洗浄を行い、規定値以下（例えば0.2マイクロメートル以上の異物数がウエハ当たり100個以下）まで異物数を取り除かなければならない。このためには化学的な洗浄だけでなく機械的な洗浄を併用する洗浄機を必要とした。

【0017】その洗浄技術は図11に示すように非常に複雑であり、主に薬液を併用したブラシ洗浄とメガソニック洗浄が行われている。ブラシ材料は金属膜表面を傷つけない特殊な材料でなくてはならず、薬液としては例えば水酸化アンモニウムやフッ酸水溶液等が用いられる。

【0018】メガソニック洗浄は800kHz以上の高周波振動を洗浄液に加えて砥粒を基体から遊離させる洗浄方法であり、従来の超音波振動（40kHz）による洗浄方法よりも強力な洗浄手段である。この洗浄においては砥粒が基体から遊離するに足るだけのエネルギーもしくは力を加える必要がある。一方、金属膜や絶縁膜に損傷を与えない範囲に出力を設定しなければならない。以上のようなCMP後洗浄プロセスの例としては、例えば「月刊セミコンダクターワールド（Semiconductor World）」1995年5月号の172

頁に開示されている。

【0019】(5) CMPに用いる消耗品のコストが高い。これは研磨剤で用いる砥粒の製造コストが高く、粒子サイズを揃えるためにも極めて注意を要するからである。特にアルミナ砥粒はシリカ砥粒に比べて数倍高価である。

【0020】また、研磨布は一般的に発泡ポリウレタンが用いられている。CMPを行うと、この研磨布に研磨砥粒が付着して、いわゆる「目詰まり」現象を起こして研磨速度が低下する。

【0021】これを防止するために適宜ダイヤモンド粒子を固着させた砥石（以下コンディショナと記す）で研磨布表面を削る必要があった。そのため研磨布の寿命は短くなり、研磨砥粒に次ぐ高コストの消耗品となっていた。CMPプロセスのコストに関しては、例えばアライズ社最新技術講座1996年5月「CMP装置と関連材料の最新動向とその問題点」に記載されている。

【0022】(6) CMP関連装置及び設備の問題として、上記のCMP装置や後洗浄装置以外にも研磨剤供給装置、研磨剤を含む廃液の処理装置が必要となり、CMP設備全体にかかるコストが非常に高いものになっていた。研磨剤供給装置では砥粒の沈殿を防止するための攪拌装置も必要とし、配管内にも沈殿しないように常に研磨剤を循環するような機構も必要とした。その廃液処理コストも高く、再利用技術も必要とされている。

【0023】(7) CMP工程全体のスループットが低いことも問題である。CMP装置内では上記の研磨布のコンディショニング、金属膜等を研磨する1次CMPと露出した絶縁膜表面のダメージ層等を除去する2次CMP（パフ研磨）を行うことが一般的である。上記の後洗浄装置はブラシ洗浄があるため、通常ウエハを枚葉で洗浄する。したがってCMP工程全体のスループットは半導体装置製造工程中で最も低い状況となっている。CMP工程全体のプロセス例としては、例えば「月刊セミコンダクターワールド（Semiconductor World）」1995年5月号の172頁に詳しく記載されている。

【0024】(8) CMP装置は発塵の原因となる研磨砥粒を多量に使用しているにもかかわらず、クリーンルーム内に設置しなければならないという問題がある。CMP装置に排気ダクト等の発塵を抑制する機構を設け、クリーンルーム内に特別な部屋を設置するなどしてクリーン度を維持する必要があり、そのためのコストもかかる。

【0025】上記の問題点は全て高濃度の研磨砥粒を含む研磨剤によってCMPを行うことが原因となっている。しかし、従来のCMPの方法は酸化性物質によって金属表面を酸化し、この酸化層を研磨砥粒によって機械的に除去することによって新たに露出した金属表面を再度酸化して、酸化層の形成／機械的除去を繰り返して研

磨速度を上げていた。すなわち、研磨砥粒は酸化層を速やかに除去すべく機械的除去効果を生じさせるために必要であり、研磨砥粒を加えないと実用的な研磨速度に達しなかった。

【0026】特開平7-233486公報には、研磨砥粒を添加しない研磨液（0.1重量%のアミノ酢酸と13重量%の過酸化水素）でCMPを実施した比較例が記載されている。この場合の研磨速度は10nm/minで、アルミナ研磨砥粒を添加した研磨液の約1/10、シリカ研磨砥粒を添加した研磨液の約2/7の研磨速度であることが記載されている。

【0027】図2は前記公報に基づいて追試を行った結果である。これは前記公報の結果を再現するために、0.1重量%のアミノ酢酸と過酸化水素を含有した研磨液（砥粒は含まない）で、研磨速度とエッチング速度の過酸化水素濃度依存性を測定したものである。なお、図2では30%過酸化水素水の濃度で図示しており、前記公報に記載の図面と対応させるには0.3倍して換算すればよい。研磨布としてはロデール社の硬質布IC1000を用いた。定盤（定盤直径：340mm）とホルダの回転数はともに60rpm、研磨荷重は220g/cm²とした（本発明のCMP条件と同一にした）。図2の結果から、砥粒を含まない場合にはせいぜい20nm/minで実用的な研磨速度が得られないことが分かる。過酸化水素濃度が低いとエッチング速度が速く研磨の安定性が悪くなる。一方、過酸化水素濃度を高めれば安定性は増すが研磨速度が著しく低くなり処理能力の点では不利である。

【0028】さらに詳細に調べると、静水液エッチング速度（攪拌しない研磨液に静止した試料を浸した際のエッチング速度）が過酸化水素水の高濃度側でも完全に0にはならないことも分かった。また研磨液を攪拌して同様にエッチング速度（攪拌液エッチング速度：CMP中のエッチング速度に近い）を測定すると、エッチング速度が増加して研磨速度の1/2倍を超えることが分かる。

【0029】したがって、砥粒を含有させることによって研磨速度を上げ、研磨速度と攪拌エッチング速度の比（以下、速度比と記す）を高めないと研磨液として使用できないことが分かった。速度比が低いと研磨面に接していない凹部でのエッチングが進行し平坦性が損なわれる。実際にこれら過酸化水素水の濃度を変えた研磨液を用いてCMPを行った結果、40分から1時間30分の研磨時間を要した。

【0030】形成された銅配線の断面図を図22に示す。シリコン酸化膜の加工機に残されるはずの銅はほとんどがエッチングされて溶出し、蛇行配線（配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm）を用いて導通試験を行った結果、歩留まりは0%であった。したがって、これをLSI配線として用いる

ことはできなかった。これは研磨速度が遅いために、長い研磨時間の間にエッチングが進行したことが原因である。

【0031】アミノ酢酸の濃度を上げれば研磨速度は上がるが、同時に攪拌エッチング速度も上がり、上記の結果と同様になる。エッチングを抑制するには、水酸化カリウムを添加して研磨液をpH10.5のアルカリ性にすればよいことが前記公報に記載されている。しかし、水酸化カリウムはシリコン酸化膜をエッチングするために選択比が低下し、エロージョンが発生するという問題が生じる。さらに残留したカリウムイオンが絶縁膜中を拡散して、半導体素子の特性劣化を引き起こすという問題が生じる。

【0032】以上のような問題は、アミノ酢酸自体が酸化銅を水溶性化する特性が低いことに起因している。これは図9に示したpH-酸化還元電位図（M. プールベイ、「アトラスオブ・エレクトロケミカル・イクイリブリア・イン・アクエアス・ソリューション」（M. Pourbaix, 「Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions」）1975年NACE発行の第387頁に開示されている。）からわかるように、銅が銅イオンとして水溶性化する範囲（腐食域）がpH7以下であるのに対して、アミノ酢酸は中性でその効果が弱いからである。

【0033】図26に銅の腐食域と不動態域における腐食速度（エッチング速度）の違いを示した。実線は図9において酸化還元電位が等しい場合の腐食速度を示したものである。代表例として、腐食域ではクエン酸と過酸化水素水を混合した研磨液、不動態域ではアミノ酢酸と過酸化水素水を混合した研磨液の腐食速度をプロットした。両研磨液は等モル比で作製して比較した。このように腐食域では不動態域と比較して非常に速い速度で銅が水溶性化されてイオン化される。

【0034】この点に関しては、1996年CMP-MICコンファレンス予集、第123頁にも記載されている。実際にアミノ酢酸は酸化銅をエッチングする効果がないことが前記論文に記載されているが、酸化銅を水溶性化する効果がないと、CMPを行った後に露出した絶縁膜上に酸化銅が残り、配線間の電気的短絡の原因となる。なお、砥粒を含む研磨剤であれば機械的作用により酸化銅は容易に除去される。

【0035】また従来からある金属のエッチング液は上記の腐食域にあるが、これをそのままLSI多層配線形成用のCMP研磨液として用いることができるとは限らない。CMP研磨液では逆にエッチング速度が遅い方が適しているからである。例えば、砥粒加工学会誌、1997年、第41巻、第1号、第231頁から第233頁に硝酸水溶液を用いた銅表面の研磨実験に関して記載されている。砥粒がないと研磨速度が低くなるものの、ス

クラッチの発生がないために研磨液として適していると述べられているが、この研磨液のエッチング速度は調べられておらず、配線構造の形成もなされていない。実際にこの研磨液の追試を行った結果、1%硝酸水溶液の銅の静水埃エッチング速度は50nm/minであり、上記学会誌に記載の研磨速度約80nm/minに対して十分に大きな比が取れなかった。さらに埋め込み配線を形成するためにCMPを行うと、配線部分として残すべき部分の銅もエッチングされてほとんど消失してしまった。このようにエッチング速度が制御されていない研磨液では研磨を行うことはできるが、埋め込み配線を形成することはできない。

【0036】本発明に係る点に鑑みてなされたものであり、(1)埋め込み配線形成時のディッシングやエロージョンの発生の抑制、(2)スクラッチや(3)はがれ等の損傷の低減、(4)CMP後洗浄の簡素化、(5)研磨液と研磨布のコスト低減、(6)研磨剤供給/処理設備の簡素化、(7)高スループット化、(8)低発塵化の少なくとも1つを実現することのできる研磨方法や半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0037】

【課題を解決するための手段】上記目的は金属膜の研磨方法において、研磨砥粒を含まない又含むとしても1重量%未満の低濃度の研磨砥粒を含み、pH及び酸化還元電位が金属膜の腐食域である研磨液を用いて、金属膜表面を機械的に摩擦することにより達成される。必要に応じて腐食を抑制する物質(防食性物質)を研磨液に添加しても良い。

【0038】上記目的は、酸化性物質(金属の電子を奪い原子価を高める作用のある物質)と、酸化物を水溶性化する物質とを含む研磨液1を用いて、金属膜表面を機械的に摩擦することにより達成される。なお、この場合、Cu、W、Ti、TiN、Al等の金属膜に適用できる。

【0039】上記目的は前記金属を水溶性化する物質を含む研磨液2を用いて、金属膜表面を機械的に摩擦することにより達成される。なお、この場合は主にイオン化傾向が水素よりも低い金属であるAl等の金属膜に適用できる。前記金属を水溶性化する物質としては塩酸や有機酸等の酸もしくは水酸化アンモニウム等のアルカリが挙げられる。また、イオン化傾向が水素よりも高い銅も、前記金属を水溶性化する物質として水酸化アンモニウムを用いることにより上記目的は達成される。

【0040】上記研磨液のpH及び酸化還元電位が金属の腐食域であることにより前記金属を水溶性化することが可能になり、研磨基板表面に露出した絶縁膜表面での金属の残留を低減することができる。各金属の腐食域は前記ブルーベいのpH-酸化還元電位図に記載されている。例えば銅の場合、図9に示したようにpH<7、酸化還元電位>0.2であればCu²⁺イオンとして溶解す

る。もしくは、pH>12.5のアルカリ域であればCuO₂⁻イオンとして溶解する。従って、銅を研磨する場合にはいずれかの腐食域にすることが望ましい。

【0041】但し、前記ブルーベい図はH₂O系であり、他の反応物が研磨液に含まれている場合はpH-酸化還元電位図内の腐食域の占める範囲は変化する。本発明で示す腐食域は、そのような添加物も含めて研磨液が金属を腐食するpH及び酸化還元電位の範囲にある物質を含むかどうかで定議する。研磨液に腐食性物質と防食性物質の両者を含む場合は、前者が本発明で示す腐食域に入る。

【0042】上記の物質が含まれた研磨液1でCMPを行うと、まず金属表面が酸化性物質によって酸化され、表面に薄い酸化層が形成される。次に酸化物を水溶性化する物質が供給されると前記酸化層が水溶液となって溶出して前記酸化層の厚さが減る。酸化層が薄くなった部分は再度酸化性物質に晒されて酸化層の厚さが増し、この反応を繰り返してCMPが進行する。その際、図4(a)に示したような金属表面の凸部50は常に研磨布の機械的摩擦を受けるため、表面の反応生成物は除去され易く、かつ局所的に加熱されるために反応が促進され、上記の酸化/水溶性化の繰り返し反応は凹部49よりも速く進行する。すなわち、凸部50の研磨速度は速くなり平坦化される。

【0043】防食性物質は金属表面に付着して凹部の反応を抑制し、最終的に平坦性を向上する効果がある。防食性物質を添加しても研磨液がブルーベい図の腐食域にあれば、研磨布の摩擦によって防食性物質が除去された金属表面の凸部で前記の反応が進行し、最終的に平坦化される。すなわち、研磨液が腐食性と防食性の両者を兼ね備え、研磨布の機械的摩擦によって両者の効果をCMP中に制御する点が重要である。防食性物質の研磨液への添加濃度は、金属表面の凸部に付着した防食性物質が研磨布の機械的摩擦によって除去される程度で良い。添加濃度の目安として、研磨速度を50nm/min以上に保ち、かつ攪拌エッチング速度が数nm/min以下であることが望ましい(速度比が50程度)。それ以上の濃度で添加するとCMP速度が低下することがある。但し、無添加で研磨速度が十分に高く、かつエッチング速度が数nm/min以下と小さい場合には、防食性物質を添加しなくても平坦性よく研磨することができる。

【0044】従来のCMPの方法が酸化性物質によって金属表面を酸化し、この酸化物を研磨砥粒によって機械的に除去することによって研磨速度を上げていたのに対して、本発明では研磨砥粒濃度を低減する代わりに、酸化物を水溶性化する物質を添加することによって、実質的に研磨布の機械的摩擦のみで実用的な研磨速度を得る。

【0045】上記の(1)から(8)の目的は、以下の研磨砥粒濃度範囲で達成される。

【0046】上記の(1)ディッシングとエロージョンを抑制する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.05重量%以下にすることにより達成される。

【0047】上記の(2)絶縁膜表面に発生するスクラッチを低減する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を1重量%未満にすることにより達成される。

【0048】上記の(2)金属膜表面に発生するスクラッチを低減する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.1重量%以下にすることにより達成される。

【0049】上記の(3)はがれを低減する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.5重量%以下にすることによって達成される。

【0050】上記の(4)洗浄性を向上する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.01重量%以下にすることによって達成される。

【0051】上記の(5)研磨液と研磨布のコストを低減する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.001重量%以下にすることによって達成される。

【0052】上記の(6)研磨剤供給/処理設備の問題を解決する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.0001重量%以下にすることによって達成される。

【0053】上記の(7)スループットを向上する目的は、上記の研磨砥粒の濃度を0.01重量%以下にすることによって達成される。

【0054】上記の(8)発塵を抑制する目的は、上記の研磨砥粒を添加しないことによって達成される。

【0055】上記の酸化性物質としては過酸化水素が金属成分を含まず、かつ強酸ではないため最も望ましい。硝酸第二鉄及び過ヨウ素酸カリウムは金属成分を含むが酸化力が強いために研磨速度を高くする効果がある。

【0056】上記の酸化物を水溶性化する物質としては酸があり、金属イオン(例えば Cu^{2+} イオン)として水溶性化する作用を利用する。無機酸としては硝酸、硫酸、塩酸が代表的なものである。

【0057】また、有機酸もしくはその塩は毒性が低く研磨液として扱い易い。例えば、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、乳酸、ピメリン酸、アジピン酸、グルタル酸、シユウ酸、サリチル酸、グルコール酸、安息香酸などのヒドロキシ酸やギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸などのカルボン酸に代表される有機酸及びそれらの塩が挙げられる。塩は溶解度を高める効果があり、金属成分を含まないもの、例えばアンモニウム塩、もしくは半導体素子に影響を及ぼさない元素(例えばアルミニウム等)を含むものが望ましい。

【0058】上記の酸のうち、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、ギ酸が高研磨速度、低エッチング速度の観点から、本発明の研磨液に使用する酸として望ましい。

【0059】上記の酸のうち、クエン酸とリンゴ酸は食

品添加物としても一般に使用されており、毒性が低く、腐液としての害も低く、臭いもなく、水への溶解度も高いために本発明の研磨液に使用する酸として特に望ましい。

【0060】フタル酸は水への溶解度が低いために塩にすることが望ましい。但し、塩にしてpHが変化しても研磨液を金属の腐食域に保つようにする必要がある。例えばフタル酸を銅の研磨液として用いる場合、フタル酸分子内の2個のカルボキシル基のうち、一つのみを置換したフタル酸水素塩であれば水への溶解度が増加し、かつpHを酸性(腐食域)に保つことができるため研磨液として適している。2個のカルボキシル基を置換したフタル酸塩では研磨液はほぼ中性になり、CMP速度が低下する。他の有機酸についても同様である。

【0061】上記の酸化性物質と酸化物を水溶性化する物質は、両者の作用を合わせ持つ薬剤であれば1種類でも構わない。例えば銅を溶解する硝酸はその例である。添加薬液が少なくなることにより研磨液作製に要する時間とコストを下げるのが可能になる。酸化力を高めるために過酸化水素のような他の酸化性物質を混合することもできる。

【0062】また、上記の酸化物を水溶性化する物質として水酸化アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、モニウムのいずれかを含むものでもよい。研磨液にアンモニウムイオンが含まれている場合には、上に示したように腐食域が変化し、 $\text{pH} > 4.5$ であっても $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ イオンとして銅を溶解させる作用がある。なお、 $\text{Cu}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系に関するpH-酸化還元電位図は、例えばジャーナルオブ・エレクトロケミカル・ソサエティー、142巻、7号、1995年7月、第2381頁(J. Electrochem. Soc. Vol. 142, No. 7, July, 1995, p. 2381)に記載されている。

【0063】酸化やエッチングを抑制する物質としては、防食性物質及び界面活性剤が挙げられる。研磨液中に混合することでエッチングが抑制され、かつ十分な研磨速度が得られる物質であれば良い。特に銅合金の防食性物質としてはベンゾトリアゾール(以下BTAと記す)が最も効果が大きい。他に実用上使えるものとしては、トリルトリアゾール(以下TTAと記す)、BTAカルボン酸(以下 $\text{BTA}-\text{COOH}$ と記す)等のBTAの誘導体、シスチン、ハロ酢酸、グルコース、ドデシルメルカプタン等も防食効果がある。

【0064】界面活性剤としては、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム、ポリメタクリル酸等が挙げられ、特にポリアクリル酸アンモニウム塩が高研磨速度、低エッチング速度の観点から本発明の研磨液に使用する界面活性剤として望ましい。

【0065】上記の機械的摩擦を加える手段は1重量%

以上の研磨砥粒を研磨液に供給しない研磨布を用いることができる。研磨布の最硬硬度はCMPを行う対象物によって異なるが、例えば0.1mm角の銅電極パターンをダマシン法によって形成し、そのディッシングの許容量が100nm以下である場合は、CMPを行う荷重で研磨布を0.1mm角の開口部に押し付けた際に、その開口部から研磨布が圧縮されて押し出される量が100nm以下であることが好ましい。硬質の研磨布はこの条件をこの条件を満たすものであり、これを用いることによってディッシングを抑制することができる。なお、ダマシン法とは開口を有する絶縁膜上に金属膜を形成後、研磨し、開口部内部に金属膜を残す技術である。

【0066】但し、最大1マイクロメートル程度のプラグを形成する場合は軟質研磨布を用いることもできる。研磨布の硬度は、スクラッチや剥がれが発生しない程度であれば高いほど望ましいが、配線やプラグのパターン以外の基体表面の凹凸、例えばウエハのそり等には追従できる程度に軟らかい硬度の研磨布である必要がある。

【0067】研磨布から供給される研磨砥粒は、研磨液の砥粒濃度と同様、上記の(1)から(8)の目的に応じて上限が異なる。例えば、上記の(1)ディッシングとエロージョンを抑制する目的は、砥粒濃度を0.05重量%以下にすることによって達成される。

【0068】ここで研磨速度が10nm/min以下の研磨液は、例えば800nmの金属膜1枚のCMPを行う場合に80分を要するので配線構造を製作するのに実用的ではなく、上記のスループットの問題とコストの問題を解決していないため本発明では研磨液として定義しない。

【0069】また、研磨速度とエッチング速度の比が5倍以上、できれば10倍以上が好ましい。これ以下であれば、たとえ研磨速度が高くても、CMP中に発生するエッチング作用によって配線構造を寸法精度良く作製できなくなる。エッチング速度は数nm/min以下であることが望ましい。

【0070】本発明はスクラッチやディッシング、エロージョン等の発生しやすい銅合金やアルミニウム合金のCMPにおいて最も効果があるが、他のメタルCMP、例えばタングステン及びタングステン合金、チタン及びチタン合金等（特に窒化チタン）においても絶縁膜上に発生するスクラッチの低減には有効である。

【0071】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を用いて具体的に説明する。

【0072】（実施例1）本実施例では銅のCMPを行うことによって銅配線を形成する方法について説明する。図1は本発明の実施例において使用するCMP装置を示す概略図である。研磨布17が貼り付けられた定盤11の上をバックアップパッド18によってウエハ14を支持したホルダ12が回転してCMPを行う構造になっ

ている。CMP中にウエハがはずれないようにリテーナリング13が設けられている。CMP中における研磨荷重は220g/cm²、定盤とホルダの回転数はともに60rpmとした。なお、研磨荷重や回転数はこれに限られるものではない。一般に、荷重や定盤回転数を増やすことにより研磨速度が速くなるが、図25に示したようにスクラッチが入りやすくなる。但し、本発明では研磨砥粒濃度が低いので、又は含まないので荷重に対する研磨傷の発生は少ない。研磨布はロデール社製の硬質布IC1000を用いた。

【0073】本発明の研磨液は定盤上に設けられた第1の供給口15から研磨布上に約30cc/minの速度で滴下してCMPを行う。CMPが終了した段階で第1の供給口15を閉じて研磨液の供給を停止し、第2の供給口16から純水を約3000cc/minの速度で供給してリンスを15～30秒間行う。その後ウエハを乾燥しないような状態でメガソニック洗浄を行い、研磨液を除去した後、ウエハを乾燥させる。

【0074】まず、配線パターンが形成されていないウエハを用いて本発明の研磨液の研磨特性を調べた。試料はシリコンウエハ上に厚さ200nmのシリコン酸化膜を形成した後、接着層として厚さ50nmのTiN膜と厚さ800nmのCu膜をスパッタリング法によって真空中で連続成膜したものである。ウエハ直径は4インチである。

【0075】本実施例で用いた研磨液は酸性物質及び酸化物を水溶性化する物質である有機酸を混合したものである。酸性物質としては過酸化水素水（30% H₂O₂水溶液）、有機酸としてはクエン酸を用いた。クエン酸は水への溶解度が高いという利点がある。混合比を最適化するため、濃度を変えて研磨速度とエッチング速度を調べた。なお、研磨液の温度は室温である。エッチング速度とは研磨液中に試料を浸した際に銅表面がエッチングされる速度であり、CMP中に過剰にエッチングが進行すると配線構造が形成されないため、できるだけ低い方が望ましい。エッチング速度は、図2と同様に静水液エッチング速度と攪拌液エッチング速度を調べた。研磨速度とエッチング速度は電気抵抗値変化から換算して求めた。

【0076】図3に研磨液の過酸化水素水濃度依存性を調べた結果を示す。クエン酸濃度は0.03重量%で一定とした。研磨速度と静水液エッチング速度の比も合わせて示してある。研磨速度は過酸化水素水の濃度が10体積%のときに最大値84nm/minを示しているが、エッチング速度は5体積%以下で5nm/min以下の低い値になっているため、研磨速度とエッチング速度の比をとると、5体積%で最も高い比30を示した。過酸化水素水のみ、もしくはクエン酸のみでは10nm/min以下の研磨速度となり、埋め込み配線を形成する目的には十分な研磨速度ではない。すなわちクエン酸

と過酸化水素水の両方が含有されていることが必要である。そこで5体積%の過酸化水素水と0.03重量%のクエン酸を純水に混合した研磨液を用いて、銅の埋め込み配線パターンを作製した。図9に示したように本研磨液は銅の腐食域にある。

【0077】埋め込み配線を形成する試料の研磨前の断面構造の例を図4(a)に示す。不純物ドーパ層や絶縁膜が形成されたシリコン基板25上に厚さ500nmのBPSG膜(ホウ素とリンが添加されたシリコン酸化膜)24と厚さ500nmのシリコン酸化膜23を成膜し、リソグラフィ工程及びドライエッチ工程によって厚さ500nmの配線用の溝パターンをシリコン酸化膜23内に形成した。その上に接着層として厚さ50nmのTiN層22を成膜した後に厚さ800nmの銅薄膜21をスパッタリング法により真空中で連続成膜した。さらに段差被覆性を良くするためにスパッタ装置内で摂氏450度で30分間の真空熱処理を行った。シリコン基板25にはソース、ドレイン等の不純物ドーパ層が形成されているが、ここでは省略して記載していない。

【0078】この試料を、5体積%の過酸化水素水と0.03重量%のクエン酸を純水に混合した研磨液を用いてCMPを行った結果、図4(b)のように、ディッシングやエロージョンが約50nm以下となる形状に加工することができた。形成された銅配線の電気抵抗率を測定した結果、TiN層の部分も含めて1.9マイクロオームセンチメートルの値を得た。また、蛇行配線(配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)や樹形配線(配線間隔0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)を用いて導通/絶縁試験を行った結果、ほぼ100%の歩留まりが得られた。

【0079】次に銅のプラグを本発明の研磨液によって形成した例を示す。成膜方法とCMP条件は上記の埋め込み配線の形成方法と同様である。図17(a)~図17(c)に形成した直径0.5マイクロメートルの銅プラグの構造を示す。図17(a)はCMP前の断面構造、図17(b)はCMP後の断面断面、図17(c)は上面から見た構造である。プラグの場合は絶縁膜の開口部が1マイクロメートル以下であるため、軟質研磨布(例えばロデール社製のSuba800やXHGM1158)でも図17(b)のようにディッシングやエロージョンなく形成することができた。硬質研磨布(IC1000)を使うことは言うまでもない。

【0080】CMPの終点検出に関しては問題なく行うことができた。終点検出方法として、CMP装置の研磨定盤もしくはウエハホルダの回転トルクの変化に基づいて行った場合、図29に示す信号が得られた。約350秒経過した時点でCuの研磨が終了し、TiNを研磨する段階になるとトルク信号強度が強くなり、その後の約400秒経過した時点で強度が落ちることから判定でき

た。

【0081】また、研磨処理後の研磨液の光学的スペクトル変化に基づいて終点検出することもできた。研磨処理前の研磨液は透明であるが、銅を研磨することによって銅イオンが研磨液に溶け込み、研磨液は青くなる。そこで図24に示したように研磨処理が終わって流れ出した研磨液の光信号強度を波長725nmで測定した結果、研磨が終了した段階で強度が下がり終点検出できることがわかった。従来の研磨砥粒が添加された研磨液では研磨液が白濁しているため、光スペクトルの変化で測定することが困難であった。また、研磨布の一部に穴を開け、ウエハ表面からの光反射スペクトル変化に基づいて終点検出することも可能であった。この場合も研磨液に砥粒が含まれているとウエハ表面に付着した白濁の研磨液によって信号にノイズが入り、測定が困難であった。

【0082】本実施例では、酸としてクエン酸を用いたが、クエン酸の代わりにリンゴ酸、マロン酸、酒石酸、コハク酸等の有機酸を用いても配線構造を形成できる。

【0083】本実施例では、酸化剤として過酸化水素を用いたが、過酸化水素の代わりに硝酸第二鉄や過ヨウ素酸カリウムを用いても配線構造を形成できる。但し、鉄やカリウムの汚染対策が必要になる。

【0084】また、水酸化アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウムのいずれかを含む研磨液でCMPを行っても同様に埋め込み配線構造を形成することができた。

【0085】(実施例2)本実施例では、実施例1で用いた研磨液に防食性物質を添加してさらに研磨特性を向上する方法について説明する。防食性物質の添加によって図3に示したエッチング速度が低下し、研磨速度とエッチング速度の比がさらに高くなる。このことによって、CMP中に銅表面が過剰にエッチングされるのを防止でき、かつCMP後に銅研磨面が酸化されるのを防ぐことが可能になる。

【0086】防食剤はBTAを用いた。5体積%の過酸化水素水と0.03重量%のクエン酸を純水に混合した研磨液に、BTAを0.1重量%添加した。BTAを添加しても、本研磨液のpHと酸化還元電位はほとんど変化せず、図9に示した銅の腐食域にある。実施例1と同様に銅のエッチング速度を調べた結果、BTA添加前と比較して約6分の1に低減することができた。そこでこの研磨液を用いて、実施例1と同様の条件でCMPを行った結果、銅研磨面の腐食を抑制し図4に示した埋め込み配線を形成することができた。形成された銅配線の電気抵抗率を測定した結果、TiN層の部分も含めて1.9マイクロオームセンチメートルの値を得た。また、蛇行配線(配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)や樹形配線(配線間隔0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)を用いて導通/絶縁試験を行った結果、ほぼ100

%の歩留まりが得られた。

【0087】また、オーバーCMPを長時間（例えば2倍の時間）行った場合、BTAを添加しない研磨液では図16(a)のように銅配線部が約100nmの深さだけエッチングされて周辺の絶縁膜部分よりも凹み減少が観察されたが、BTAを添加した研磨液を用いることにより図16(b)のように数10nm以下に抑制することができた。なお、オーバーCMPはウエハ全体で研磨残りがないようにするために行うものである。

【0088】上記研磨液を濃厚にしたものでも同様に配線構造を製作できた。例えば30体積%の過酸化水素水と0.15重量%のクエン酸と0.3重量%のBTAを純水に混合したものが良好であった。研磨液が濃厚な場合、ウエハ内の研磨均一性が向上する効果があった。研磨液が希薄な場合の均一性が10%以上であったのに対して、濃厚液の均一性は8%以下になった。但し、希薄液は研磨液を安価に作製できる効果がある。

【0089】本実施例では、酸としてクエン酸を用いたが、クエン酸の代わりにリンゴ酸、マロン酸、酒石酸、コハク酸等の有機酸を用いても配線構造を形成できる。例えば、30体積%の過酸化水素水と0.15重量%のリンゴ酸と0.2重量%のBTAを純水に混合したもので良い結果が得られた。

【0090】また、金属を水溶性化する物質として水酸化アンモニウムを用いる場合もBTAを添加した研磨液とすることにより上記の効果が得られ、埋め込み銅配線を形成することができる。

【0091】（実施例3）本実施例では砥粒濃度低減によるディッシングとエロージョンの抑制効果を調べた。実施例2の研磨液（5体積%の過酸化水素水と0.03重量%のクエン酸と0.1重量%のBTAを純水に混合したもの）と、比較例としてこの研磨液にアルミナ砥粒（粒子径：約200nm）を2.5重量%加えたものを用意した。これらの研磨液を用いて実施例2と同様に埋め込み配線を形成し、図5に定義したディッシング量とエロージョン量の配線幅依存性を、幅0.4マイクロメートルから90マイクロメートルで、長さ400マイクロメートルの配線の断面写真を走査電子顕微鏡（SEM）で撮影して測定した。図6(a)(b)に計測結果を図7及び図8にSEM観察に基づき描いた断面の形状を示す。

【0092】図8(a)(b)からディッシング量、エロージョン量ともに配線幅が太くなるにつれて大きくなる傾向にあるが、アルミナ砥粒をなくすことによってディッシング量は約半分に低減され、幅4マイクロメートル以下の配線のエロージョン量はほとんどSEMでは観察できない程度（10nm以下）にまで低減された。図8(a)(b)の比較から90マイクロメートルの配線幅では顕著な差が観察される。

【0093】次にディッシング量とエロージョン量のアル

ミナ砥粒濃度依存性を調べた。両値の計測は図5に示した定義に従って行った。アルミナ砥粒濃度は0.0001重量%、0.001重量%、0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%の7種類の研磨液を用意した。その結果、アルミナ砥粒濃度が0.05重量%以下になると両値ともアルミナ砥粒が入っていない研磨液と同程度の値になり、誤差の範囲（20nm以下）で図6(b)の結果と一致した。これにより、アルミナ砥粒濃度が0.05重量%以下の研磨液を用いてCMPを行うことにより、ディッシングとエロージョンを抑制した埋め込み配線構造を形成できることが分かった。

【0094】（実施例4）本実施例では砥粒濃度の低減によるスクラッチ抑制効果を調べた。実施例2の研磨液（5体積%の過酸化水素水と0.03重量%のクエン酸と0.1重量%のBTAを純水に混合したもの）と、これにアルミナ砥粒（粒子径：約200nm）を0.0001重量%、0.001重量%、0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、2.5重量%、5重量%添加した研磨液を用意した。これらの研磨液を用いて配線パターンのない銅薄層表面とシリコン酸化膜表面のCMPを行った。

【0095】その結果、1重量%以上のアルミナ砥粒濃度の研磨液でCMPを行ったシリコン酸化膜表面には、図25に示したようにウエハ当たり100～1000個の点状スクラッチが光学顕微鏡で観察されたが、0.5重量%以下のアルミナ砥粒濃度の研磨液でCMPを行ったウエハでは数個程度まで抑制された。スクラッチの大きさは1マイクロメートル以下であるため、この程度のスクラッチ数であれば配線構造を形成する目的では問題とならないレベルである。

【0096】次に銅表面に形成されるスクラッチを調べた。0.5重量%以上のアルミナ砥粒濃度の研磨液でCMPを行った銅表面には目視で判別可能な線状のスクラッチが発生した。アルミナ砥粒濃度が増えるにしたがってウエハ当たりのスクラッチ発生個数は増加する傾向であった。0.1重量%のアルミナ砥粒濃度の研磨液でCMPを行ったウエハで発生するスクラッチ数は数個であるが、この試料をSEMによるウエハ断面の観察とAFM（原子間力顕微鏡）で表面の凹凸観察を行った結果、スクラッチの深さは100nm程度であることがわかった。埋め込み銅配線の深さが500nmであるため、100nmのスクラッチは問題となる。

【0097】0.1重量%以下のアルミナ砥粒濃度の研磨液でCMPを行った銅表面では目視で判別可能なスクラッチは消滅した。これらの試料をSEMとAFMで観察を行った結果、スクラッチの深さは10nm程度であることがわかった。この程度であれば配線の電気抵抗にほとんど影響を与えることはない。

【0098】さらに、スクラッチの発生を低減できるの

で研磨荷重と定盤回転数を増加することができ、研磨速度を上げることが可能になるという効果もあった。

【0099】実際に砥粒濃度0.1重量%以下の研磨液を用いて実施例1と同様にして埋め込み配線を形成し、蛇行配線（配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm）や彎形配線（配線間隔0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm）を用いて導通/絶縁試験を行った結果、ほぼ100%の歩留まりが得られた。

【0100】（実施例5）本実施例では砥粒濃度の低減による剥がれ抑制効果を調べた。実施例2の研磨液（5体積%の過酸化水素水と0.03重量%のクエン酸と0.1重量%のBTAを純水に混合したもの）と、これにアルミナ砥粒を0.0001重量%、0.001重量%、0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%添加した研磨液を用意した。試料は、厚さ800nmの銅薄膜を厚さ5nm（実施例1の1/10の厚さ）のTiN層をはさんでシリコン酸化膜上にスパッタリングで成膜したものをを用いた。この試料を上記の研磨液を用いてCMPを行った。

【0101】その結果、1重量%以上のアルミナ砥粒濃度の研磨液でCMPを行ったウエハ周辺部から剥がれが銅層とTiN層との間で発生した。アルミナ砥粒と銅表面に発生する摩擦力が原因と考えられる。0.5重量%以下のアルミナ砥粒濃度の研磨液でCMPを行ったウエハでは摩擦力が低下し、剥がれは全く発生しなかった。さらに、剥がれの発生が減少すると研磨荷重と定盤回転数を増加することができ、研磨速度を上げることが可能になるという効果もあった。

【0102】そこで、砥粒濃度0.5重量%以下の研磨液を用いて実施例2と同様にして埋め込み配線を形成した。試料は、図4のTiN層22を5nmにした試料を用いた。その結果、銅薄膜の剥がれなく埋め込み配線を形成することができた。

【0103】（実施例6）本実施例では砥粒濃度の低減による洗浄性の向上の効果を調べた。実施例2の研磨液（5体積%の過酸化水素水と0.03重量%のクエン酸と0.1重量%のBTAを純水に混合したもの）と、これにアルミナ砥粒を0.0001重量%、0.001重量%、0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%、10重量%添加した研磨液を用意した。これらの研磨液でシリコン酸化膜上に形成された銅薄膜とTiN薄膜をCMPによって除去し、表面に現れたシリコン酸化膜表面を純水により洗浄を行った後、残存するアルミナ砥粒（欠陥数）を面整欠陥装置を用いて調べた。大きさが0.2マイクロメートル以上の欠陥についてウエハ当たりの数を測定した。ウエハの大きさは4インチである。

【0104】その結果、図10に示したようにアルミナ

砥粒濃度の低減に従い欠陥数は減少し、濃度0.01重量%以下であればメガソニック洗浄のみで欠陥数を100個以下に低減できることがわかった。従来は、1重量%以上の濃度のアルミナ砥粒研磨液を用いていたために、ポリビニルアルコール（PVA）のブラシ洗浄とメガソニック洗浄を併用して、欠陥数を100個以下に低減していた。したがって、砥粒濃度が0.01重量%以下の研磨液を用いて研磨を行うことにより洗浄工程数を減らす効果がある。もしくは従来と同様の洗浄工程を行うことによって、より異物数を減らす効果がある。

【0105】（実施例7）本実施例では、砥粒濃度の低減によりCMP処理工程数を低減できることを示す。図11に従来の研磨液を用いた場合のCMPの処理工程を示す。従来のCMP装置では、例えばアルミナ砥粒濃度が1重量%以上と高く、砥粒の研磨布への目詰まりを防ぐために、CMPを行う前に数10秒から数分間の研磨布のコンディショニングを行っていた。

【0106】また、研磨により露出したシリコン酸化膜等の絶縁膜表面のダメージ層を除去する目的で、埋め込み配線層を形成するためのメタルCMPの後に、絶縁膜のCMPを数10秒から2分程度行っていた。その後、ウエハを乾燥することなく洗浄工程に移り、砥粒除去の目的でアンモニア液による第1ブラシ洗浄を行う。さらにシリコン酸化膜等の絶縁膜表面のダメージ層の金属汚染を除去するために希フッ酸（HF）による第2ブラシ洗浄を行っていた。最終的にメガソニック洗浄により目的のレベルまで砥粒を除去した後、ウエハを乾燥していた。

【0107】図12に本発明に係る0.01重量%未満の低濃度研磨砥粒含有研磨液を用いた場合のCMP工程全体を示す。CMP装置では砥粒の目詰まりがほとんど発生しなくなるため、新品の研磨布を用いる場合以外はほとんどコンディショニングが不要になった。砥粒濃度が1/10倍になれば、研磨布の寿命が10倍になった。また、シリコン酸化膜表面のスクラッチ等によるダメージ層が無くなるため、絶縁膜のCMPも不要となった。洗浄工程ではメガソニック洗浄のみで従来のレベル（欠陥数）まで洗浄可能であった。

【0108】全反射蛍光X線により重金属汚染を評価した結果、この点に関してもメガソニック洗浄のみで従来のレベルまで洗浄可能であった。最終的に従来のCMP工程と比較して、2分の1程度に工程時間が短縮された。図12の工程は砥粒濃度が0.01重量%以下であれば実用上使用可能であるが、0.005重量%以下が望ましい。

【0109】（実施例8）本実施例では砥粒濃度の低減による研磨布と研磨剤のコスト削減の効果を調べた。

【0110】銅CMP用のアルミナ研磨剤はCMP時間をオーバー研磨時間も含めて5分とし、100cc/分の速度でCMP装置内に研磨剤を供給すると1回のCM

Pで1リットル使用される。又、研磨布は約400枚のCMPで1枚を消耗する。さらに、CMP装置の他に後洗浄装置が必要である。

【0111】従来のアルミナ砥粒濃度が1重量%以上の研磨液を用いたCMPを行う場合のCMP関連コストの内訳を図13に示す。他の半導体関連装置と異なり、消耗品である研磨布と研磨剤のコストが全体の約70%を占めることがわかる。

【0112】これに対して、本発明の研磨液ではアルミナ砥粒濃度を0.001重量%以下に低減することによりCMP関連コストを大きく削減することが可能になる。研磨液に添加する薬液のコストは必要になるが、従来のアルミナ研磨剤のコストの1/100程度である。研磨布のコストも、従来行っていたコンディショニングの頻度が少なくなるので削減可能である。

【0113】CMP装置に関しても、アルミナ砥粒濃度が0.0001重量%以下であれば研磨剤供給装置、研磨剤攪拌機構、研磨剤処理装置等の設備が不要になり、アルミナ砥粒濃度が0.0001重量%以下になればクリーンルーム内の発塵防止対策も不要になり、従来品と比較してコスト削減となる。洗浄装置に関しても、従来のブラシ洗浄が不要となるため半分程度のコストになる。以上の結果から、本発明の研磨液を用いることによってCMP関連全体で約70%のコストを削減することができる。

【0114】(実施例9)本実施例では、硝酸とBTAを使った研磨液で埋め込み銅配線を形成する方法を説明する。硝酸は銅に対して酸化作用があり、かつ硝酸自身の酸の性質で銅を水溶性化することが可能であるため、1薬液で本発明の2種の作用を兼ねることが可能である。BTAは実施例2と同様にエッチングを抑制する効果があり、研磨速度とエッチング速度の比を高めることが可能になる。このことによって、CMP中に銅表面が過剰にエッチングされるのを防止でき、かつCMP後に銅研磨面が過度に酸化されるのを防ぐことが可能になる。研磨液の濃度は硝酸：0.2体積%、BTA：0.01重量%を純水に混合した水溶液である。図9に示したように本研磨液は銅の腐食域にある。

【0115】実施例1と同様に銅のエッチング速度を調べた結果、BTAの添加によって約6分の1に低減することができた。そこでこの研磨液を用いて、実施例1と同様の条件でCMPを行った結果、銅研磨面の腐食を抑制して埋め込み配線を形成することができた。形成された銅配線の電気抵抗率を測定した結果、TiN層の部分も含めて1.9マイクロームセンチメートルの値を得た。また、蛇行配線(配線幅0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)や樹形配線(配線間隔0.3マイクロメートルから3マイクロメートル、長さ40mm)を用いて導通/絶縁試験を行った結果、ほぼ100%の歩留まりが得られた。

【0116】また、BTAを添加しない研磨液では銅配

線部がエッチングされて周辺の絶縁膜部分よりも凹む現象が観察されたが(特に硝酸濃度が1%以上と高い場合には銅が消失した)、BTAを添加した研磨液を用いることにより図16(b)のように数10nm以下に抑制することができた。

【0117】この研磨液にアルミナ砥粒を添加すると、0.1重量%を超える濃度で銅研磨面に、1重量%を超える濃度でシリコン酸化膜にスクラッチが発生した。また、0.5重量%を超える濃度の研磨液で下地TiN層が5nmの銅薄膜のCMPを行うと剥がれが発生した。これらの濃度以下にアルミナ砥粒を低減することによってスクラッチと剥がれを防止できた。さらに濃度0.01重量%以下であればメガソニック洗浄のみで欠陥数を100個以下に低減でき、薬液によるブラシ洗浄は不要となることがわかった。

【0118】次に形成した埋め込み配線のディッシング量とエロージョン量の評価を行った。図6に示した結果と同様に、アルミナ砥粒濃度が0.05重量%以下になると同値ともアルミナ砥粒が入っていない研磨液と同程度の値になり、誤差の範囲(20nm以下)で図6(b)と一致した。したがって、この研磨液を用いてCMPを行うことによって、図4及び図17に示したようなディッシングとエロージョンを抑制した埋め込み配線構造及びプラグ構造を形成できた。

【0119】(実施例10)本実施例では実施例2の研磨液(過酸化水素水：30体積%、リンゴ酸：0.15重量%、BTA：0.2重量%)で複層配線構造を作製し、その効果を示す実験を行った。比較実験として従来のアルミナ砥粒を1重量%含む研磨液を用いたCMPも行った。

【0120】図14に従来の研磨液によってCMPを行った結果得られた2層配線構造を示す。シリコン基板部25にはソース、ドレイン等の拡散層が形成された半導体素子が作製されているが、ここでは省略して記載していない(図15から図20も同様)。1層目の配線21間の絶縁膜部23に生じたディッシング36やエロージョン37、スクラッチ38による表面の凹みが原因となり、その上に成膜した絶縁膜35表面にもそれぞれ金属膜の研磨残り32、33、34が生じ、その研磨残りが2層目の銅配線31間での電気的短絡の問題として発生した。なお、39はTiN層、52はスルーホール層の絶縁膜層である。

【0121】一方、図16に示したように砥粒を含まない研磨液でCMPを行った試料ではそのような問題は発生しなかった。なお、銅配線の上にはTiN層が無い場合、銅がシリコン酸化膜中を拡散して半導体素子を汚染する可能性がある。それを防止するために銅配線上にシリコン窒化膜を50nm形成してあるが、図14、15中には省略して記載していない(図18、19、20も同様に省略してある)。

【0122】図18には1層目の配線21と2層目の配線31を銅プラグ40によって接続された部分を示した。プラグも含めて各層で上記の研磨液でCMPを行ったものである。図14に示したようなディッシングやエロージョン、スクラッチによる電氣的短絡の不良問題は全く発生しなかった。また、研磨液は実施例1及び実施例2、実施例9で記載した他の研磨液でも同様に多層配線を形成することができた。

【0123】図20のように、プラグ部分を被覆性の高いCVD法によるタングステン膜で形成することもできる。但し、タングステンはプラグ中央部にシーム43（キーホール等と呼ぶこともある。）が形成され易く、そこから研磨液が内部にしみ込み下地銅配線21を一時のうちに腐食させる問題が発生することがある。図20(a)にその様子を示した。44が腐食した銅配線部である。その際は、タングステンの研磨液に銅の防食剤、例えばBTAを添加することにより、タングステン内部にしみ込んだ研磨液が洗浄工程で除去されるまでに銅配線の腐食を防止することができた。図20(b)にその結果を示した。また研磨液に砥粒が含まれていないために、シーム内に砥粒が残留することがない。

【0124】図19にはデュアルダマシン法によって2層配線を形成した試料を示した。これは1層目の配線に対するプラグと第2層目の配線とを一度の研磨で作製する技術である。ここでは1層目の配線層を上記研磨液で研磨後、プラグと2層目の配線層も上記の研磨液でCMPを行って作製したものである。41がデュアルダマシンによって形成されたプラグ部分である。図14に示したようなディッシングやエロージョン、スクラッチによる電氣的短絡の不良問題は全く発生しなかった。また、研磨液は実施例1及び実施例2で記載したもののでも同様に多層配線を形成することができた。

【0125】図21には本発明の研磨液を用いてシリコン基板の不純物ドーパ層45上にタングステンプラグ42を形成して銅配線21と接続した様子を示した。この上層に上記に示したように多層配線を形成することによって各半導体素子を接続してLSIを作製して動作することを確認した。

【0126】

【発明の効果】本発明の研磨砥粒を含まない研磨液でCMPを行う方法は、従来の研磨砥粒を含む研磨剤でCMPを行う方法と比較して、スクラッチや剥がれ、ディッシング、エロージョンを抑制する効果があり、かつ高度の洗浄プロセスや研磨剤供給/処理装置を必要とせず、研磨剤や研磨布等の消耗品のコストを抑え、かつ実用的な研磨速度でCMPを行うことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施したCMP装置を示す図である。

【図2】従来の方法でCMPを行った場合の銅の研磨速度とエッチング速度の過酸化水素水濃度依存性を示す図

である。

【図3】本発明の方法でCMPを行った場合の銅の研磨速度とエッチング速度の過酸化水素水濃度依存性を示す図である。

【図4】(a)はCMP前の試料の配線部の断面構造を示す図、(b)はCMP後の試料の配線部の断面構造を示す図、(c)はCMP後の試料の平面図である。なお、点線は(b)の断面位置である。

【図5】(a)はディッシングを示す図、(b)はエロージョンを示す図である。

【図6】本発明の効果を示す図であり、(a)は従来の方法でCMPを行った試料のエロージョン量とディッシング量、(b)は本発明の方法でCMPを行った試料のエロージョン量とディッシング量である。

【図7】(a)は従来の方法でCMPを行った試料の断面図、(b)は本発明の方法でCMPを行った試料の断面図である。

【図8】(a)は従来の方法でCMPを行った試料の断面図、(b)は本発明の方法でCMPを行った試料の断面図である。

【図9】銅のpH-酸化還元電位図である。

【図10】ウェハ上欠陥数の研磨液中のアルミナ砥粒濃度依存性を示す図である。

【図11】従来のCMPプロセスを示す説明図である。

【図12】本発明のCMPプロセスを示す説明図である。

【図13】本発明によりCMP関連コストの低減効果を示す図である。

【図14】(a)は従来の研磨液により多層配線を形成した試料の断面構造を示す図、(b)は試料の平面図である。なお、点線は(a)の断面位置である。

【図15】(a)は本発明の研磨液により多層配線を形成した試料の断面構造を示す図、(b)は試料の平面図である。点線は(a)の断面位置である。

【図16】(a)はオーバーCMPにより配線部がエッチングされた試料の断面構造を示す図、(b)は防食性物質によりエッチングを抑制した図である。

【図17】(a)はCMP前の試料のプラグ部の断面構造を示す図、(b)はCMP後の試料のプラグ部の断面構造を示す図、(c)はCMP後の試料の平面図である。点線は(b)の断面位置である。

【図18】(a)は本発明の研磨液により多層配線を形成した試料の断面構造を示す図、(b)は試料平面図である。点線は(a)の断面位置である。

【図19】(a)は本発明の研磨液によりデュアルダマシン法によって多層配線を形成した試料の断面構造を示す図、(b)は試料の平面図である。点線は(a)の断面位置である。

【図20】(a)は本発明の研磨液によってタングステンプラグを形成する際に下地銅配線がタングステンの研

磨液のしみ込みによって腐食した様子を示す図、(b)はタングステンの研磨液にBTAを添加することによって腐食を防止した様子を示す図である。

【図21】本発明の研磨液によって基板の拡散層上にプラグと配線を形成した様子を示す試料の断面図である。

【図22】(a)はアミノ酢酸系の研磨液を用いてCMPを行った試料の配線部の断面図、(b)は試料の平面図である。点線は(a)の断面位置である。

【図23】本発明の研磨液を用いてCMP装置のトルク信号強度から終点検出した結果を示す図である。

【図24】本発明の研磨液を用いて光信号強度から終点検出した結果を示す図である。

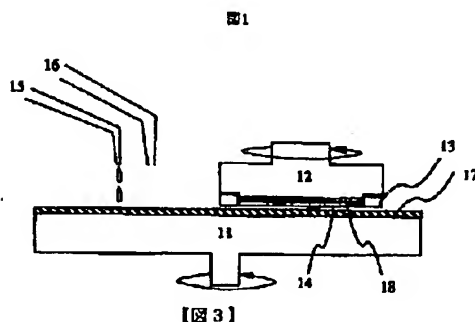
【図25】砥粒を含む研磨液を用いてCMPを行った際にシリコン酸化膜上に発生したスクラッチの個数の研磨荷重依存性を示す図である。

【図26】銅の腐食域と不動態域における腐食速度の違いを示す図である。

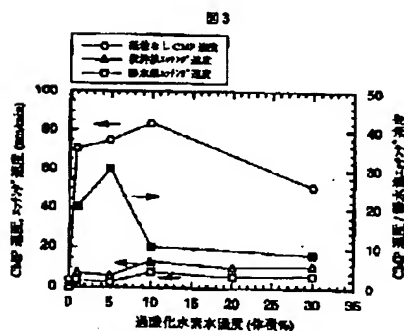
【符号の説明】

11…研磨定盤、12…ウエハホルダ、13…リテーナ一、14…ウエハ、15…研磨液供給口、16…純水供給口、17…研磨布、18…パッキングパッド、21…Cu、22…TiN、23…1層目の配線層部分のSiO₂膜、24…BPSG膜、25…不純物ドープ層や絶縁膜が形成されたSi基板、31…2層目のCu配線、32…1層目のCu配線のディッシングによって2層目の絶縁膜の凹みに形成された金属膜の研磨残り、33…1層目のCu配線近傍のエロージョンによって2層目の絶縁膜の凹みに形成された金属膜の研磨残り、34…1層目の絶縁膜表面のスクラッチによって2層目の絶縁膜の凹みに形成された金属膜の研磨残り、35…2層目のSiO₂膜、36…1層目のCu配線のディッシング、37…1層目のCu配線近傍のエロージョン、38…1層目の絶縁膜表面のスクラッチ、39…2層目のTiN、40…プラグ、41…デュアルダマシンによって形成されたプラグ、42…タングステン、43…シーム、44…1層目の銅配線の腐食部分、45…不純物ドープ層、48…銅が溶出して絶縁膜が露出した部分、49…金属膜表面の凹部、50…金属膜表面の凸部、52…1層目の配線層と2層目の配線層の間のスルーホール層の絶縁膜。

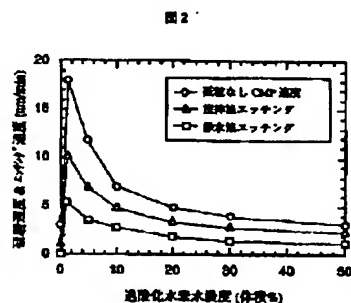
【図1】



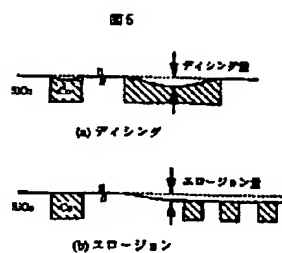
【図3】



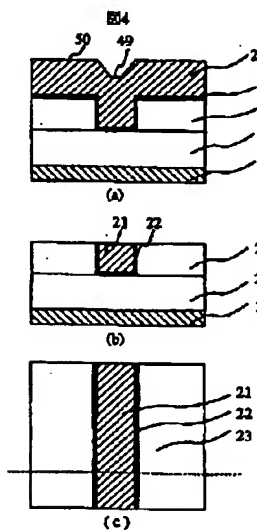
【図2】



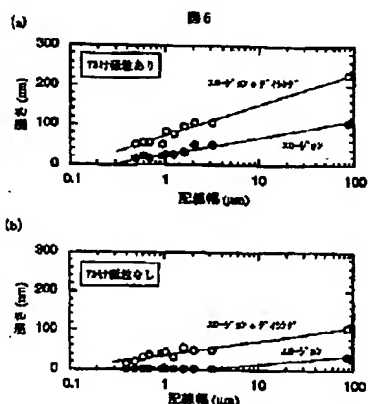
【図5】



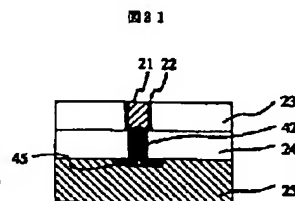
【図4】



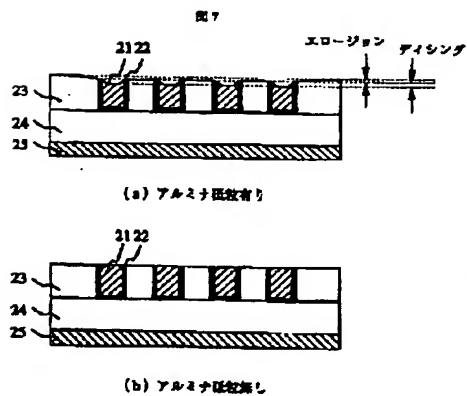
【図6】



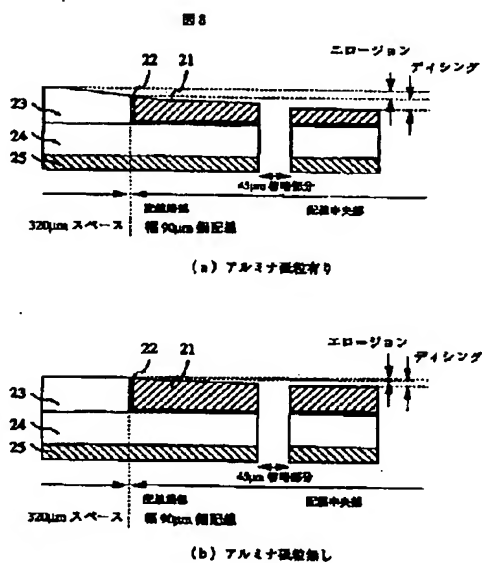
【図21】



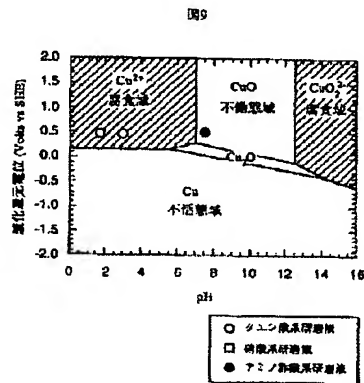
【図7】



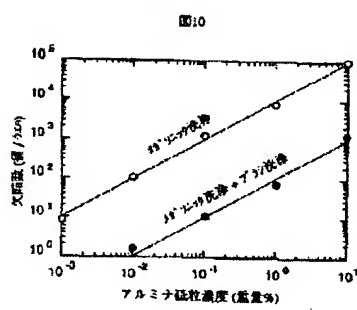
【図8】



【図9】






【図10】










【図12】

図12

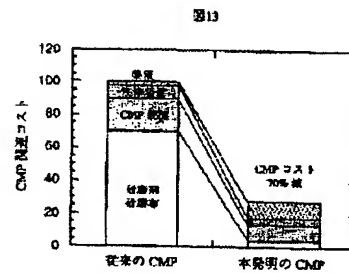
	装置	プロセス	目的	時間
  	CMP装置	CMP	メタルCMP : 配線加工	5分
	色油装置	メカニカル洗浄	研磨液除去	30秒
		スピンドライ	ウェハ乾燥	50秒

【図11】

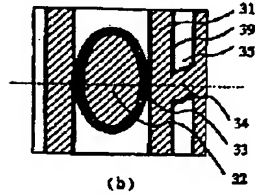
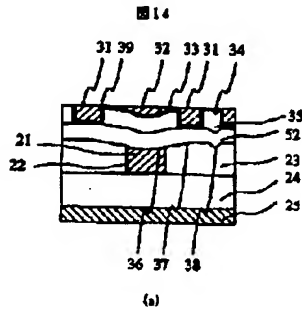
図11

	装置	プロセス	目的	時間
	CMP装置	2nd CMP	最終による研磨パッドの目詰まり防止	1分
		第1 CMP	メタル CMP 配線加工	3分
		第2 CMP	最終研磨 CMP 配線除去及び研磨面上のダメージ層除去	2分
	洗浄装置	第1 ブラシ洗浄 (NH ₄ OH)	研磨除去	1分
		第2 ブラシ洗浄 (HF)	研磨液残留のダメージ層の完全除去	1分
		パッド洗浄	洗浄液除去	30秒
		スピン乾燥	ウェハ乾燥	30秒

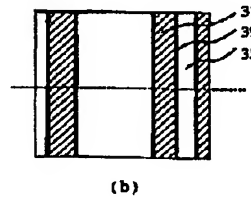
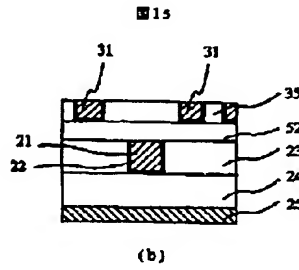
【図13】



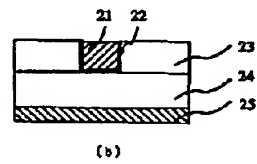
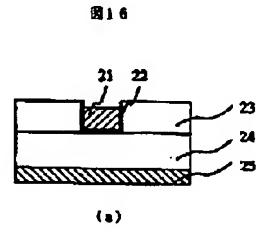
【図14】



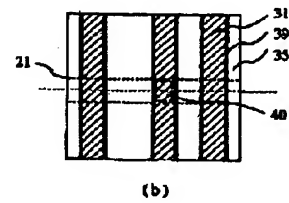
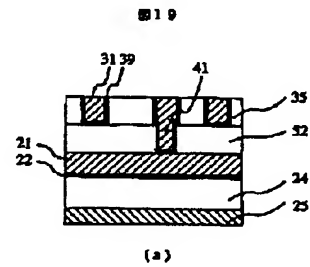
【図15】



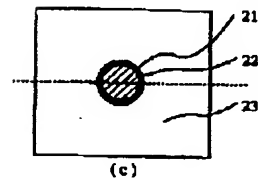
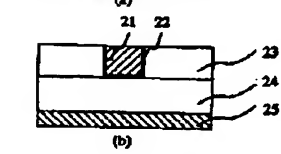
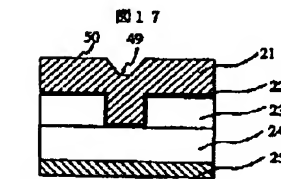
【図16】



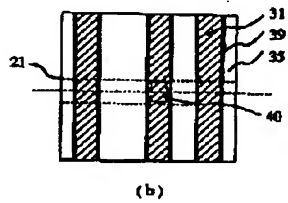
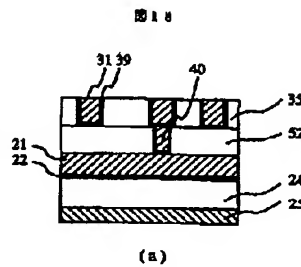
【図19】



【図17】

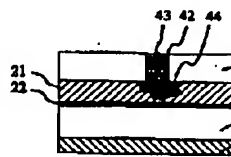


【図18】

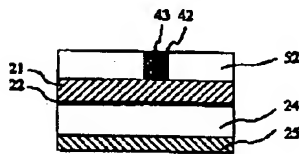


【図20】

図20



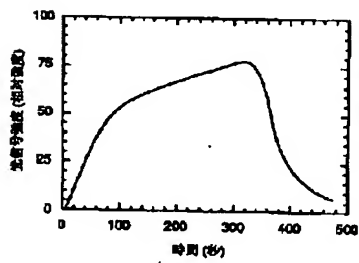
(a)



(b)

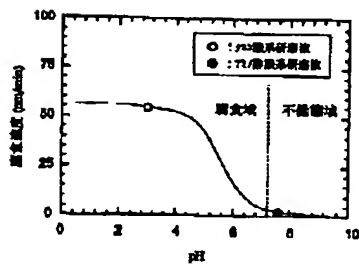
【図24】

図24



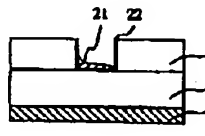
【図26】

図26

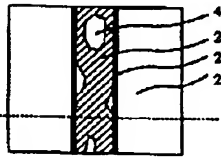


【図22】

図22



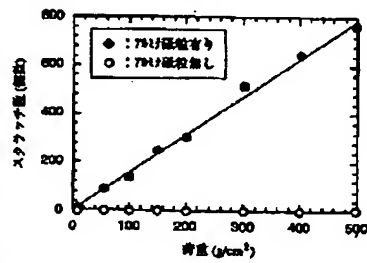
(a)



(b)

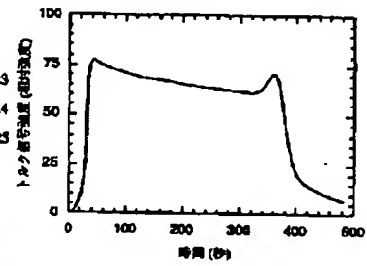
【図25】

図25



【図23】

図23



フロントページの続き

(72)発明者 武田 健一

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 日野出 憲治

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polish approach characterized by rubbing said metal membrane front face mechanically using the polish liquid pH and whose oxidation reduction potential are the corrosion regions of said metal membrane including less than 1% of the weight of a polish abrasive grain in the polish approach of removing a part of metal membrane [at least].

[Claim 2] The polish approach characterized by rubbing said metal membrane front face mechanically using the polish liquid pH and whose oxidation reduction potential are the corrosion regions of said metal membrane including less than 1% of the weight of a polish abrasive grain, an oxidizing substance, and the matter that water-solubility-izes an oxide in the polish approach of it being formed on an insulator layer and removing a part of metal membrane [at least].

[Claim 3] Said metal membrane is the polish approach according to claim 2 characterized by including the alloy or copper compound which uses copper or copper as a principal component.

[Claim 4] Said metal membrane is the polish approach according to claim 2 characterized by including a tungsten, a tungsten alloy, or a tungsten compound.

[Claim 5] Said metal membrane is the polish approach according to claim 2 characterized by including titanium, a titanium alloy, or a titanium compound.

[Claim 6] Said titanium compound is the polish approach according to claim 5 characterized by being titanium nitride.

[Claim 7] Said polish liquid is the polish approach given in claim 2 thru/or any of 6 they are. [which is characterized by including the anti-corrosiveness matter or surfactant to said metal membrane]

[Claim 8] Said polish liquid is the polish approach given in claim 2 thru/or any of 7 they are. [which is characterized by including the anti-corrosiveness matter to the metal membrane which exists in the base to grind]

[Claim 9] Said anti-corrosiveness matter is the polish approach given in any according to claim 7 to 8 which are characterized by being benzotriazol or its derivative they are.

[Claim 10] The concentration of said benzotriazol or its derivative is the polish approach according to claim 9 characterized by being in 0.001 - 1% of the weight of within the limits.

[Claim 11] Said surfactant is the polish approach given in claim 7 written characterized by being polyacrylic acid ammonium salt.

[Claim 12] Said oxidizing substance is the polish approach given in claim 2 thru/or any of 10 they are. [which is characterized by being a hydrogen peroxide]

[Claim 13] Said oxidizing substance is the polish approach given in claim 2 thru/or any of 10 they are. [which is characterized by including any 1 person of the second iron of a nitric acid, and a potassium periodate at least]

[Claim 14] The matter which water-solubility-izes said oxide is the polish approach given in claim 2 thru/or any of 13 they are. [which is characterized by including an acid or its salt]

[Claim 15] Said acid is the polish approach according to claim 14 characterized by being an organic acid.

[Claim 16] Said organic acid is the polish approach according to claim 15 characterized by being a citric acid or a malic acid.

[Claim 17] The matter which water-solubility-izes said oxide is the polish approach given in claim 2

- thru/or any of 13 they are. [which is characterized by including an ammonium compound]
- [Claim 18] The matter which water-solubility-izes said oxide is the polish approach given in claim 2 thru/or any of 13 they are. [which is characterized by including any 1 person of ammonium hydroxide, an ammonium nitrate, and an ammonium chloride at least]
- [Claim 19] The concentration of said polish abrasive grain is the polish approach given in claim 1 thru/or any of 18 they are. [which is characterized by being 0.5 or less % of the weight]
- [Claim 20] The concentration of said polish abrasive grain is the polish approach given in claim 1 thru/or any of 18 they are. [which is characterized by being 0.1 or less % of the weight]
- [Claim 21] The concentration of said polish abrasive grain is the polish approach given in claim 1 thru/or any of 18 they are. [which is characterized by being 0.05 or less % of the weight]
- [Claim 22] The concentration of said polish abrasive grain is the polish approach given in claim 1 thru/or any of 18 they are. [which is characterized by being 0.01 or less % of the weight]
- [Claim 23] The concentration of said polish abrasive grain is the polish approach given in claim 1 thru/or any of 18 they are. [which is characterized by being 0.001 or less % of the weight]
- [Claim 24] The concentration of said polish abrasive grain is the polish approach given in claim 1 thru/or any of 18 they are. [which is characterized by being 0.0001 or less % of the weight]
- [Claim 25] Said polish liquid is the polish approach given in claim 1 thru/or any of 18 they are. [which is characterized by not including a polish abrasive grain]
- [Claim 26] The concentration of the polish abrasive grain in said polish liquid is the polish approach given in claim 1 thru/or any of 18 they are. [which is characterized by being in concentration within the limits used as the polish rate in the error range of the polish rate when using said polish liquid which does not contain said polish abrasive grain]
- [Claim 27] The polish approach given in claim 1 thru/or any of 26 they are. [which is characterized by the polish rate when using said polish liquid being 10 or more times of the etch rate when dipping said metal membrane into said polish liquid]
- [Claim 28] The polish approach given in claim 1 thru/or any of 27 they are. [which is characterized by the polish rate when using said polish liquid exceeding 10 nm/min]
- [Claim 29] The polish approach characterized by removing said metal membrane front face by rubbing said metal membrane front face using the polish liquid containing a polish abrasive grain, a hydrogen peroxide, and less than 1% of the weight of a citric acid or a malic acid in the polish approach of removing a part of metal membrane [at least] formed on the insulator layer.
- [Claim 30] The polish approach characterized by removing said metal membrane front face by applying friction for said metal membrane front face mechanically using the polish liquid pH and whose oxidation reduction potential are the corrosion regions of said metal membrane including less than 1% of the weight of a polish abrasive grain, an oxidizing substance, the matter that water-solubility-izes an oxide, and the anti-corrosiveness matter in the polish approach of removing a part of metal membrane [at least] formed on the insulator layer.
- [Claim 31] Said anti-corrosiveness matter is the polish approach according to claim 30 characterized by being benzotriazol or its derivative.
- [Claim 32] The polish approach characterized by removing said metal membrane front face by rubbing said metal membrane front face using the polish liquid containing less than 1% of the weight of a polish abrasive grain, a nitric acid, and the anti-corrosiveness matter in the polish approach of removing a part of metal membrane [at least] formed on the insulator layer.
- [Claim 33] The process for which the base which has an impurity dope layer is prepared, and the process which forms the insulator layer which has opening on said impurity dope layer, The process which forms a metal membrane on the base with which said insulator layer was formed, and less than 1% of the weight of a polish abrasive grain, The polish liquid pH and whose oxidation reduction potential are the corrosion regions of said metal membrane is used including an oxidizing substance and the matter which water-solubility-izes an oxide. The manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the process at which said metal membrane front face is removed and said insulator layer is exposed by applying friction for said metal membrane front face mechanically, the process which washes said base after that, and the process which dries said washed base.
- [Claim 34] The concentration of said polish abrasive grain is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 33 characterized by being 0.01 or less % of the weight.

[Claim 35] The process for which the base which has the 1st wiring layer is prepared, and the process which forms the 1st insulator layer which has opening to which said 1st wiring layer is exposed, The process which forms a metal membrane on the base with which said insulator layer was formed, and less than 1% of the weight of a polish abrasive grain, The polish liquid pH and whose oxidation reduction potential are the corrosion regions of said metal membrane is used including an oxidizing substance and the matter which water-solubility-izes an oxide. The manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the process at which said metal membrane front face is removed and said insulator layer is exposed by applying friction for said metal membrane front face mechanically, the process which washes said base after that, and the process which dries said washed base.

[Claim 36] The concentration of a non-described above polish abrasive grain is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 35 characterized by being 0.01 or less % of the weight.

[Claim 37] The process for which the base which has a conductor layer is prepared, and the process which forms the insulator layer which has opening on said conductor layer, The process which forms the cascade screen containing the metal membrane which uses the titanium nitride film and copper as a principal component on the base with which said insulator layer was formed, The process which rubs said cascade screen mechanically using the polish liquid containing an alumina polish abrasive grain, a hydrogen peroxide, and less than 0.01% of the weight of a citric acid or a malic acid, Then, the manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the process which washes said base, and the process which dries said washed base.

[Claim 38] The process for which the base which has a conductor layer is prepared, and the process which forms the 1st insulator layer which has the 1st opening on said conductor layer, The process which forms the 2nd insulator layer which has the 2nd opening which groove opening and said 1st opening expose on said base, The process which forms a metal membrane on the base with which said 2nd insulator layer was formed, The process which rubs said metal membrane using the polish liquid pH and whose oxidation reduction potential are the corrosion regions of said metal membrane including less than 1% of the weight of a polish abrasive grain, an oxidizing substance, and the matter that water-solubility-izes the oxide of said metal membrane, Then, the manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the process which washes said base, and the process which dries said washed base.

[Claim 39] Said polish liquid is the manufacture approach of the semiconductor device according to claim 37 to 38 characterized by including benzotriazol further.

[Claim 40] The process for which the base which has the 1st wiring layer is prepared, and the process which forms the 1st insulator layer which has opening to which said 1st wiring layer is exposed, The process which forms a metal membrane on the base with which said insulator layer was formed, and less than 1% of the weight of a polish abrasive grain, An oxidizing substance, the matter which water-solubility-izes an oxide, and the anti-corrosiveness matter to said 1st wiring material are included. The manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the process at which said metal membrane front face is removed and said insulator layer is exposed, and the process which washes said base after that by rubbing said metal membrane front face mechanically using the polish liquid pH and whose oxidation reduction potential are the corrosion regions of said metal membrane.

[Claim 41] Said anti-corrosiveness matter is the polish approach according to claim 40 characterized by being benzotriazol or its derivative.

[Claim 42] Terminal point detection of said polish processing is the polish approach according to claim 1 to 41 characterized by being made using the turn table of polish equipment, or running torque change of a wafer holder.

[Claim 43] Terminal point detection of said polish processing is the polish approach according to claim 1 to 41 characterized by being made using the optical spectrum of the polish liquid after polish processing.

[Claim 44] Terminal point detection of said polish processing is the polish approach according to claim 1 to 41 characterized by being made using the light reflex spectrum from a base.

[Claim 45] The polish approach characterized by removing said metal membrane 1 front face by rubbing said metal membrane 1 front face using the polish liquid containing the anticorrosives to said

metal membrane 2 in the polish approach of removing a part of metal membrane [at least] 1 formed on the insulator layer which contains a metal membrane 2 inside.

[Claim 46] The polish approach according to claim 45 characterized by for said metal membrane 1 being the alloy or copper alloy which uses copper or copper as a principal component, and said metal membrane 2 being a tungsten, a tungsten alloy, or a tungsten compound.

[Claim 47] The polish approach according to claim 45 characterized by said anticorrosives being benzotriazol or its derivative.

[Claim 48] Polish liquid for removing some of tungstens formed on the insulator layer, tungsten alloys, or tungsten compounds [at least] including benzotriazol or its derivative.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the polish approach in the wiring process of a semiconductor device about polish of a metal membrane.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, new ultra-fine processing technology is developed with high integration of a semiconductor integrated circuit (it is described as Following LSI), and high-performance-izing. chemical machinery polish (it is described as Following CMP) — it is the technique in which law is also one of them and is frequently used in flattening of the interlayer insulation film in an LSI production process, especially a multilayer-interconnection formation process, metal plug formation, and embedding wiring formation. This technique is indicated by United States patent No.4944836.

[0003] Moreover, in order to attain high-speed engine-performance-ization of LSI recently, to use the copper alloy of the low resistance from the conventional aluminum alloy by the wiring material is tried. However, micro processing by the dry etching method frequently used by formation of aluminium alloy wiring is difficult for a copper alloy. Then, the so-called DAMASHIN method which deposits a copper alloy thin film on the insulator layer in which it was processed into and the slot was formed, removes copper alloy thin films other than the part embedded at Mizouchi by CMP, embeds them, and forms wiring is mainly adopted. This technique is indicated by JP,2-278822,A.

[0004] As for the abrasive material used for CMP of metals, such as a copper alloy used for wiring, what uses a solid-state abrasive grain and an oxidizing substance as a principal component is common. The mechanism of fundamental CMP removes the oxide mechanically with a solid-state abrasive grain, oxidizing a surface of metal by the oxidation of an oxidizing substance. It is indicated by the 299th page of the Science, Inc. forum issuance and Masahiro Kashiwagi edit "Science of CMP" August 20, 1997 issuance about this.

[0005] Although an alumina abrasive grain and a silica abrasive grain with the particle diameter of several 10 – 100nm of numbers are known as a solid-state abrasive grain, most solid-state abrasive grains for metal polish generally marketed are the former.

[0006] As an oxidizing substance, generally a hydrogen peroxide (H₂O₂), the second iron (Fe₃ (NO₃)) of a nitric acid, and a potassium periodate (KIO₃) are used widely, and these are indicated by the 300th page from the 299th page of the above-mentioned "Science of CMP."

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when forming wiring and a plug by CMP using the abrasive material which contains the solid-state abrasive grain for the conventional metal membrane polish as a principal component, the problem mentioned to the following (1) – (8) has occurred.

[0008] (1) The phenomenon (it is henceforth described as DISHINGU) of a part for the surface center section of metal wiring embedded to the interior of the slot formed in the insulator layer being ground superfluously, and denting it rather than a circumference part, and the phenomenon (it is henceforth described as erosion) in which the insulator layer front face of the perimeter of the wiring section is ground occur (drawing 5 (a), (b)).

[0009] Originally, only 10 or more, and the wafer with which only the metal membrane with this flat

value was formed although it became and was high and a flat insulator layer perform CMP independently using the formed wafer, respectively, takes the ratio of both polish rate, and the selection ratio of the metal/insulator layer of the abrasive material for metal membrane polish is obtained.

[0010] However, it is known for CMP of the wafer which the metal membrane deposited on the insulator layer in which the slot used as a circuit pattern was formed that the part ground superfluously locally will occur. This is because the irregularity which reflected the slot used as a circuit pattern in the wafer front face in front of CMP has arisen on the surface of the metal membrane, a high pressure is locally applied according to a pattern consistency when performing CMP, and the polish rate of the part becomes quick.

[0011] Therefore, DISHINGU and erosion pose a remarkable problem with the pad (area which is 0.1mm angle extent) with a large area and high density circuit pattern of a metal part. These are indicated by 2842nd page – the 2848th page (J. Electrochem.Soc.Vol.141, No.10, October 1994, p.2842 to p.2848) in volume [of Journal of Electrochemical Society / 141st] No. 10, and October, 1994.

[0012] (2) A scratch (polish blemish) occurs with the solid-state abrasive grain for polish. Especially the alumina that is the charge of a principal member of the abrasive grain of metal polish has a degree of hardness higher than the silicon oxide which is the charge of a principal member of an insulator layer. Therefore, a scratch occurs not only on the front face of the metal membrane for wiring but on the front face of the insulator layer exposed by CMP. An abrasive material remains to the scratch on the front face of an insulator layer, the malfunction of the semiconductor device by heavy-metal-ion contamination arises, or the processing configuration of the upper wiring is affected and a poor short circuit is generated. Moreover, the scratch on the front face of a metal membrane causes [of defective continuity or electromigration resistance] degradation.

[0013] In order to prevent a scratch, the method of making a polish load and rotating speed low and performing CMP is taken. However, it is difficult to prevent a scratch also by this approach with an elasticity metal like copper.

[0014] Although a scratch can be reduced by using elasticity abrasive cloth, DISHINGU and erosion become large and the surface smoothness after CMP deteriorates. Then, after hard abrasive cloth performs CMP to the middle, two-step CMP which performs finishing polish with elasticity abrasive cloth is also proposed. However, the new problem that a throughput falls in this case arises.

[0015] (3) Since high frictional force will arise between a polish abrasive grain and a metal membrane front face if CMP is performed, peeling occurs between a metal membrane and a substrate insulating layer and between the spreading glass in a substrate insulating layer (it is called Following SOG), and a chemistry gaseous-phase vacuum evaporation (it is called Following CVD) oxide film. Although there is also the approach of making a polish load and rotating speed low as a peeling preventive measure, since a polish rate will fall and polish time amount will become long if it is going to prevent thoroughly, it is not practical. Moreover, although it may solve if elasticity abrasive cloth is used, DISHINGU and erosion become large and the surface smoothness after CMP deteriorates.

[0016] (4) In order that many polish abrasive grains may remain in the wafer front face just behind CMP, it must wash, before performing degree process and the number of foreign matters must be removed to below default value (the number of foreign matters of 0.2 micrometers or more is 100 or less per wafer). The soaping machine which for that uses together not only chemical washing but mechanical washing was needed.

[0017] The washing technique is dramatically complicated as shown in drawing 11 , and brush washing and megasonic washing which mainly used the drug solution together are performed. A brush ingredient must be a special ingredient which does not damage a metal membrane front face, and ammonium hydroxide, a fluoric acid water solution, etc. are used as a drug solution.

[0018] Megasonic washing is the washing approach of adding high frequency oscillation 800kHz or more to a penetrant remover, and separating an abrasive grain from a base, and is a washing means more powerful than the washing approach by the conventional supersonic vibration (40kHz). It is necessary to apply the energy or the force which is sufficient for an abrasive grain being isolated from a base in this washing. On the other hand, an output must be set as the range which does breakage to neither a metal membrane nor an insulator layer. As an example of the above washing-after CMP processes, it is indicated by 172 pages of the "monthly semiconductor world (Semiconductor World)"

May, 1995 issue, for example.

[0019] (5) The cost of the consumable goods used for CMP is high. This has the high manufacturing cost of the abrasive grain used by the abrasive material, and is because caution is extremely required also in order to arrange grain size. The alumina abrasive grain is especially several times more expensive compared with a silica abrasive grain.

[0020] Moreover, generally as for abrasive cloth, foaming polyurethane is used. If CMP is performed, a polish abrasive grain will adhere to this abrasive cloth, the so-called "blinding" phenomenon will be caused, and a polish rate will fall.

[0021] In order to prevent this, the abrasive cloth front face needed to be deleted with the grinding stone (it is described as a conditioner below) which made the diamond particle fix suitably. Therefore, the life of abrasive cloth became short and had become the consumable goods of the high cost which ranks second to a polish abrasive grain. The cost of a CMP process is indicated by the rear rise company latest technical lecture 1996 year 5 month "CMP equipment, the newest trend, and trouble" of a related ingredient, for example.

[0022] (6) As a problem of CMP associated equipment and a facility, the abrasive material feeder and the processor of the waste fluid containing an abrasive material were needed besides above CMP equipment or an after washing station, and the cost concerning the whole CMP facility became very high. In the abrasive material feeder, the stirring equipment for preventing precipitate of an abrasive grain was also needed, and the device in which it always circulated through an abrasive material so that it may not precipitate in piping was also needed. The waste fluid processing cost is also high, and the reuse technique is also needed.

[0023] (7) It is a problem that the throughput of the whole CMP process is also low. Within CMP equipment, it is common to perform primaryCMP which grinds conditioning of the above-mentioned abrasive cloth, a metal membrane, etc., and secondaryCMP (buffing) which removes the damage layer on the exposed front face of an insulator layer etc. Since an after [the above] washing station has brush washing, it usually washes a wafer by the sheet. Therefore, the throughput of the whole CMP process serves as lowest situation in a semiconductor device production process. As an example of a process of the whole CMP process, the "monthly semiconductor world (Semiconductor World)" May, 1995 issue is detailed to 172 pages, and it is indicated, for example.

[0024] (8) Although CMP equipment is using the polish abrasive grain leading to raising dust so much, it has the problem that it must install in a clean room. The device which controls raising dust, such as an exhaust duct, to CMP equipment is established, and it is necessary to install a chamber special in a clean room and to maintain an air cleanliness class, and the cost for it also starts.

[0025] It is the cause that all the above-mentioned troubles perform CMP by the abrasive material containing a high-concentration polish abrasive grain. However, the approach of the conventional CMP oxidized the surface of metal with the oxidizing substance, oxidized again the surface of metal newly exposed by removing this oxidizing zone mechanically with a polish abrasive grain, repeated formation / mechanical clearance of an oxidizing zone, and was gathering the polish rate. That is, unless the polish abrasive grain is required since the mechanical clearance effectiveness is produced that an oxidizing zone should be removed promptly, and it added the polish abrasive grain, it did not reach a practical polish rate.

[0026] The example of a comparison which carried out CMP in the JP,7-233485,A official report with the polish liquid (0.1% of the weight of aminoacetic acid and 13% of the weight of hydrogen peroxide) which does not add a polish abrasive grain is indicated. The polish rates in this case are 10 nm/min, and it is indicated that about 2/10 [of the polish liquid which added about 1 of polish liquid which added alumina polish abrasive grain/10, and a silica polish abrasive grain] the polish rate of 7.

[0027] Drawing 2 is the result of retesting based on said official report. In order to reproduce the result of said official report, this is the polish liquid (an abrasive grain is not included) containing 0.1% of the weight of aminoacetic acid, and a hydrogen peroxide, and measures the hydrogen-peroxide-solution concentration dependency of a polish rate and an etch rate. In addition, what is necessary is to double 0.3 to illustrate by the concentration of hydrogen peroxide solution 30%, and make said official report correspond with the drawing of a publication, and just to convert in drawing 2. As abrasive cloth, the hard cloth IC 1000 of Rodel, Inc. was used. Both the rotational frequencies of a surface plate (surface-plate diameter: 340mm) and a holder made 60rpm and a polish load 220 g/cm²

(it was made the same as that of the CMP conditions of this invention). The result of drawing 2 R> 2 shows that a practical polish rate is not obtained by 20 nm/min at most when an abrasive grain is not included. If hydrogen-peroxide concentration is low, the stability of polish will become [an etch rate] quick bad. On the other hand, if hydrogen-peroxide concentration is raised, although stability increases, a polish rate becomes remarkably low and it is disadvantageous in respect of a throughput. [of a rate]

[0028] if it furthermore investigates in a detail — still water — the liquid etch rate (etch rate at the time of dipping the sample which stood it still in the polish liquid which is not stirred) was also found by that the high concentration side of hydrogen peroxide solution is not thoroughly set to 0, either. Moreover, when polish liquid is stirred and an etch rate (stirring liquid etch rate: close to the etch rate in CMP) is measured similarly, it turns out that an etch rate increases and 1/2 is exceeded [of a polish rate].

[0029] Therefore, when the ratio (it is hereafter described as a velocity ratio) of raising, a polish rate, and a stirring etch rate was not raised for a polish rate by making an abrasive grain contain, it turned out that it cannot be used as polish liquid. If a velocity ratio is low, etching in the crevice which is not in contact with a polished surface will advance, and surface smoothness will be spoiled. As a result of performing CMP using the polish liquid into which the concentration of these hydrogen peroxide solution was actually changed, the polish time amount for 40 to 30 minutes per hour was required.

[0030] The sectional view of formed copper wiring is shown in drawing 22. The yield was 0%, as a result of etching most, eluting the copper which should be left behind to the processing slot on the silicon oxide and performing a continuity check using meandering wiring (3 micrometers from wiring width of face of 0.3 micrometers, die length of 40mm). Therefore, this was not able to be used as LSI wiring. Since this has the slow polish rate, it is because etching advanced between long polish time amount.

[0031] If the concentration of aminoacetic acid is raised, although a polish rate increases, a stirring etch rate will also increase simultaneously and it will become being the same as that of the above-mentioned result. In order to control etching, it is indicated by said official report that what is necessary is to add a potassium hydroxide and just to make polish liquid into the alkalinity of pH10.5. However, in order to etch silicon oxide, a selection ratio falls, and the problem that erosion occurs produces a potassium hydroxide. The potassium ion which furthermore remained diffuses the inside of an insulator layer, and the problem of causing property degradation of a semiconductor device arises.

[0032] The above problems originate in the property that aminoacetic acid itself water-solubility-izes copper oxide being low. As this is understood from pH-oxidation-reduction-potential drawing (M. it is indicated by a pool bay and the 387th page of "ATORASUOBU electrochemical [KUI] rib rear Inn AKUEASU solution" (M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions") 1975NACE issuance.) shown in drawing 9, it is because the effectiveness of aminoacetic acid is [neutrally] weak to the range (corrosion region) which copper water-solubility-izes as a copper ion being seven or less pH.

[0033] The difference in the corrosion rate (etch rate) in a copper corrosion region and a copper passive state region was shown in drawing 26. A continuous line shows a corrosion rate when an oxidation reduction potential is equal in drawing 9. As an example of representation, the corrosion rate of the polish liquid which mixed hydrogen peroxide solution with the citric acid in the corrosion region, and the polish liquid which mixed hydrogen peroxide solution with aminoacetic acid in the passive state region was plotted. The equimolar ratio produced and compared both polishes liquid. thus — a corrosion region — a passive state region — comparing — a very quick rate — copper — water solubility — it is-izing and ionized.

[0034] This point is indicated by the collection of CMP-Media Interface Connector conference drafts, and the 123rd page in 1996. Although it is indicated by said paper that there is no effectiveness that aminoacetic acid actually etches oxidization copper, if there is no effectiveness which water-solubility-izes copper oxide, copper oxide will remain on the insulator layer exposed after performing CMP, and it will become the cause of the electric short circuit during wiring. In addition, if it is an abrasive material containing an abrasive grain, copper oxide will be easily removed by the mechanical work.

[0035] Moreover, although the etching reagent of a certain metal is in the above-mentioned corrosion

region from the former, this cannot necessarily be used as CMP polish liquid for LSI multilayer-interconnection formation as it is. It is because the one where an etch rate is slower is suitable for reverse with CMP polish liquid. For example, the polish experiment on the front face of copper which used the nitric-acid water solution for the 233rd page is indicated from the 41st volume, No. 1, and the 231st page in Society of Grinding Engineers and 1997. If there is no abrasive grain, although a polish rate will become low and it is said that it is suitable as polish liquid since there is no generating of a scratch, the etch rate of this polish liquid is not investigated and formation of wiring structure is not made, either. the result of having actually retested this polish liquid — the still water of the copper of 1% nitric-acid water solution — liquid etch rates are 50 nm/min and were not able to take a ratio big enough to polish rate about 80 nm/min of a publication to the above-mentioned institute magazine. If CMP is performed in order to embed furthermore and to form wiring, the copper of the part which it should leave as a wiring part would also be etched, and it will almost have disappeared. Thus, embedding wiring cannot be formed although it can grind with the polish liquid by which the etch rate is not controlled.

[0036] This invention is made in view of the starting point. DISHINGU at the time of (1) embedding wiring formation, and control of generating of erosion, (2) Reduction of the breakages on a scratch, (3) peeling, etc., simplification of washing after (4) CMP, (5) It aims at offering the polish approach and the manufacture approach of a semiconductor device at least one of the cost reduction of polish liquid and abrasive cloth, the simplification of (6) abrasive-material supply / processing facility, the formation of (7) high throughputs, and the reduction in (8) raising dust is realizable.

[0037]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned object is attained in the polish approach of a metal membrane by rubbing a metal membrane front face mechanically using the polish [which does not contain a polish abrasive grain] liquid pH and whose oxidation reduction potential are the corrosion regions of a metal membrane including less than 1% of the weight of a low-concentration polish abrasive grain though contained again. The matter (anti-corrosiveness matter) which controls corrosion if needed may be added in polish liquid.

[0038] The above-mentioned object is attained by rubbing a metal membrane front face mechanically using the polish liquid 1 containing an oxidizing substance (matter with the operation which takes a metal electron and raises a valence), and the matter which water-solubility-izes an oxide. In addition, it is applicable to metal membranes, such as Cu, W, Ti, TiN, and aluminum, in this case.

[0039] The above-mentioned object is attained by rubbing a metal membrane front face mechanically using the polish liquid 2 containing the matter which water-solubility-izes said metal. In addition, an ionization tendency can in this case mainly apply to metal membranes, such as aluminum which is a metal lower than hydrogen. As matter which water-solubility-izes said metal, alkali, such as acids, such as a hydrochloric acid and an organic acid, or ammonium hydroxide, is mentioned. Moreover, the above-mentioned object is attained by using ammonium hydroxide, also using copper with an ionization tendency higher than hydrogen as the matter which water-solubility-izes said metal.

[0040] When pH and the oxidation reduction potential of the above-mentioned polish liquid are a metal corrosion region, it becomes possible to water-solubility-ize said metal, and the residual of the metal on the front face of an insulator layer exposed to the polish substrate front face can be reduced. The corrosion region of each metal is indicated in pH-oxidation-reduction-potential drawing of said pool bay. For example, in the case of copper, if it is $\text{pH} < 7$ and $\text{oxidation-reduction-potential} > 0.2$ as shown in drawing 9, it will dissolve as Cu^{2+} ion. Or if it is the alkali region of $\text{pH} > 12.5$, it will dissolve as CuO_2^{2-} -ion. Therefore, when grinding copper, it is desirable to make it one of corrosion regions.

[0041] However, said pool bay drawing is an H_2O system, and when other reactants are contained in polish liquid, the range which the corrosion region in pH-oxidation-reduction-potential drawing occupies changes. Whether the matter in the range of pH in which polish liquid also including such an additive corrodes a metal, and an oxidation reduction potential is included defines the corrosion region shown by this invention. When both staining substance and anti-corrosiveness matter are included in polish liquid, the former goes into the corrosion region shown by this invention.

[0042] If the polish liquid 1 with which the above-mentioned matter was contained performs CMP, a surface of metal will oxidize with an oxidizing substance first, and a thin oxidizing zone will be formed

in a front face. Next, if the matter which water-solubility-izes an oxide is supplied, said oxidizing zone will serve as a water solution, will be eluted, and said oxidation layer thickness will decrease. The part to which the oxidizing zone became thin is again exposed to an oxidizing substance, oxidation layer thickness repeats increase and this reaction, and CMP advances. That a surface resultant is easy to be removed in order that the heights 50 of a surface of metal as shown in drawing 4 (a) at that time may always receive the mechanical friction of abrasive cloth, since it is heated locally, a reaction is promoted, and the repeat reaction of above-mentioned oxidation / water-solubility-izing advances more quickly than a crevice 49. ***** and the polish rate of heights 50 become quick, and flattening is carried out.

[0043] The anti-corrosiveness matter adheres to a surface of metal, controls the reaction of a crevice, and is effective in improving surface smoothness eventually. If polish liquid is in the corrosion region of pool bay drawing even if it adds the anti-corrosiveness matter, by the heights of the surface of metal where the anti-corrosiveness matter was removed, the aforementioned reaction will advance and flattening will be eventually carried out by friction of abrasive cloth. That is, the point that polish liquid combines both corrosive and anti-corrosiveness, and controls both effectiveness by the mechanical friction of abrasive cloth in CMP is important. The addition concentration to the polish liquid of the anti-corrosiveness matter is good at extent from which the anti-corrosiveness matter adhering to the heights of a surface of metal is removed by the mechanical friction of abrasive cloth. It is desirable to keep a polish rate at 50 or more nm/min, and for a stirring etch rate to be several or less nm/min as a rule of thumb of addition concentration, (a velocity ratio is about 50). When it adds by the concentration beyond it, a CMP rate may fall. However, by additive-free, highly [a polish rate] enough, when an etch rate is as small as several or less nm/min, even if it does not add the anti-corrosiveness matter, it can grind with sufficient surface smoothness.

[0044] A practical polish rate is substantially obtained only by the mechanical friction of abrasive cloth by the approach of the conventional CMP oxidizing a surface of metal with an oxidizing substance, and adding the matter which water-solubility-izes an oxide instead of reducing polish abrasive grain concentration by this invention to having gathered the polish rate by removing this oxidizing zone mechanically with a polish abrasive grain.

[0045] The above-mentioned object of (1) to (8) is attained by the following polish abrasive grain density ranges.

[0046] The object which controls above-mentioned (1) DISHINGU and above-mentioned erosion is attained by *****ing the concentration of the above-mentioned polish abrasive grain to 0.05 or less % of the weight.

[0047] The object which reduces the scratch generated on the above-mentioned (2) insulator-layer front face is attained by *****ing the concentration of the above-mentioned polish abrasive grain to less than 1% of the weight.

[0048] The object which reduces the scratch generated on the above-mentioned (2) metal-membrane front face is attained by *****ing the concentration of the above-mentioned polish abrasive grain to 0.1 or less % of the weight.

[0049] The object which reduces the above-mentioned (3) peeling is attained by *****ing the concentration of the above-mentioned polish abrasive grain to 0.5 or less % of the weight.

[0050] The object which improves the above-mentioned (4) detergency is attained by *****ing the concentration of the above-mentioned polish abrasive grain to 0.01 or less % of the weight.

[0051] The object which reduces the cost of the above-mentioned (5) polish liquid and abrasive cloth is attained by *****ing the concentration of the above-mentioned polish abrasive grain to 0.001 or less % of the weight.

[0052] The object which solves the problem of the above-mentioned (6) abrasive-material supply / processing facility is attained by *****ing the concentration of the above-mentioned polish abrasive grain to 0.0001 or less % of the weight.

[0053] The object which improves the above-mentioned (7) throughputs is attained by *****ing the concentration of the above-mentioned polish abrasive grain to 0.01 or less % of the weight.

[0054] The object which controls the above-mentioned (8) raising dust is attained by not adding the above-mentioned polish abrasive grain.

[0055] Since a hydrogen peroxide is not strong acid as the above-mentioned oxidizing substance,

excluding a metal component, it is the most desirable. Although the second iron of a nitric acid and a potassium periodate contain a metal component, since oxidizing power is strong, they have the effectiveness which makes a polish rate high.

[0056] There is an acid as matter which water-solubility-izes the above-mentioned oxide, and the operation water-solubility-ized as a metal ion (for example, Cu^{2+} ion) is used. As an inorganic acid, a nitric acid, a sulfuric acid, and a hydrochloric acid are typical.

[0057] Moreover, toxicity tends to treat an organic acid or its salt as polish liquid low. For example, the organic acids represented by carboxylic acids, such as hydroxy acids, such as a citric acid, a malic acid, a malonic acid, a succinic acid, a tartaric acid, a phthalic acid, a maleic acid, a fumaric acid, a lactic acid, a pimelic acid, an adipic acid, a glutaric acid, oxalic acid, a salicylic acid, a glucosol acid, and a benzoic acid, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, and a valeric acid, and those salts are mentioned. The thing of a salt containing the thing which there is effectiveness which raises solubility and does not contain a metal component, for example, ammonium salt, and the elements (for example, aluminum etc.) which do not have an adverse effect on a semiconductor device is desirable.

[0058] A citric acid, a malic acid, a malonic acid, a succinic acid, a tartaric acid, and a formic acid are desirable among the above-mentioned acids as acids used for the polish liquid of this invention from a viewpoint of a high polish rate and a low etch rate.

[0059] Among the above-mentioned acids, generally the citric acid and the malic acid are used also as a food additive, its toxicity is low, and its damage as waste fluid is also low, and they do not have a smell, either, and since the solubility to water is also high, they are desirable especially as an acid used for the polish liquid of this invention.

[0060] Since the solubility of a phthalic acid to water is low, it is desirable to make it a salt. However, even if it makes it a salt and pH changes, it is necessary to make it maintain polish liquid at a metal corrosion region. For example, when using a phthalic acid as copper polish liquid, since the solubility to water increases and pH can be maintained at acidity (corrosion region) if it is the phthalic-acid hydrogen salt which permuted only one of two carboxyl groups of phthalic-acid intramolecular, it is suitable as polish liquid. In the phthalate which permuted two carboxyl groups, polish liquid becomes neutrality mostly and a CMP rate falls. It is the same also about other organic acids.

[0061] ***** [the number of it / one] as long as the above-mentioned oxidizing substance and the matter which water-solubility-izes an oxide are the drugs having both operation. For example, the nitric acid which dissolves copper is the example. When an addition drug solution decreases, it becomes possible to lower the time amount which polish liquid production takes, and cost. In order to heighten oxidizing power, other oxidizing substances like a hydrogen peroxide are also mixable.

[0062] Moreover, it may consider as the matter which water-solubility-izes the above-mentioned oxide, and ammonium hydroxide, an ammonium nitrate, or an ammonium chloride may be included. When ammonium ion is contained in polish liquid, as shown above, a corrosion region changes, and even if it is $\text{pH} > 4.5$, there is an operation which dissolves copper as $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ion. In addition, pH-oxidation-reduction-potential drawing about a $\text{Cu}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ system is indicated by the 2381st page (J. Electrochem.Soc.Vol.142, No.7, July, 1995, p.2381) in Journal of Electrochemical Society, 142 volumes, No. 7, and July, 1995.

[0063] The anti-corrosiveness matter and a surfactant are mentioned as matter which controls oxidization and etching. What is necessary is just the matter with which etching is controlled by mixing in polish liquid, and sufficient polish rate is obtained. Especially as anti-corrosiveness matter of a copper alloy, benzotriazol (it is described as Following BTA) of effectiveness is the largest. As for the derivative of BTA(s), such as tolyl triazole (it is described as Following TTA), and a BTA carboxylic acid (it is described as BTA-COOH below), a cystine, a halo acetic acid, a glucose, dodecyl mercaptan, etc., the corrosion prevention effectiveness is one of those can be practically used for others.

[0064] As a surfactant, polyacrylic acid ammonium salt, polyacrylic acid, polymethacrylic acid ammonium, polymethacrylic acid, etc. are mentioned, and especially polyacrylic acid ammonium salt is desirable as a surfactant used for the polish liquid of this invention from a viewpoint of a high polish rate and a low etch rate.

[0065] A means to add the above-mentioned mechanical friction can use the abrasive cloth which

does not supply 1% of the weight or more of a polish abrasive grain to polish liquid. although the optimal degree of hardness of abrasive cloth changes with objects which perform CMP — the copper-electrode pattern of for example, 0.1mm angle — DAMASHIN — when it formed by law, and the permissible dose of the DISHINGU is 100nm or less and abrasive cloth is pushed against opening of 0.1mm angle by the load which performs CMP, it is desirable that the amount by which abrasive cloth is compressed and extruded from the opening is 100nm or less. Hard abrasive cloth can fulfill this condition for this condition, and can control DISHINGU by using this. In addition, the DAMASHIN method is the technique of grinding and leaving a metal membrane to the interior of opening after forming a metal membrane on the insulator layer which has opening.

[0066] However, when forming about a maximum of 1-micrometer plug, elasticity abrasive cloth can also be used. so that the degree of hardness of abrasive cloth is extent which neither a scratch nor peeling generates — being desirable — although — it is necessary to be the abrasive cloth of a degree of hardness soft to extent which can follow in footsteps of irregularity [the irregularity on front faces of a base other than wiring or the pattern of a plug], for example, the camber of a wafer

[0067] As for the polish abrasive grain supplied from abrasive cloth, according to the above-mentioned object of (1) to (8), upper limits differ like the abrasive grain concentration of polish liquid. For example, the object which controls above-mentioned (1) DISHINGU and above-mentioned erosion is attained by ****ing abrasive grain concentration to 0.05 or less % of the weight.

[0068] Since the polish liquid of 10 or less nm/min requires 80 minutes when performing CMP of one 800nm metal membrane, although wiring structure is produced, it is not practical, and since the polish rate has not solved the problem of the above-mentioned throughput, and the problem of cost, it does not define by this invention as polish liquid here.

[0069] Moreover, if the ratio of a polish rate and an etch rate is made 5 or more times, 10 or more times is desirable. If it is less than [this], it will become impossible to produce wiring structure with sufficient dimensional accuracy according to the etching operation generated in CMP, even if a polish rate is high. As for an etch rate, it is desirable that they are several or less nm/min.

[0070] Although this invention is the most effective in CMP of the copper alloy which is [erosion / a scratch, / DISHINGU, erosion] easy to generate, or an aluminum alloy, it is effective in reduction of the scratch generated on an insulator layer also in other Metal CMP, for example, tungsten, and tungsten alloys, titanium, titanium alloys, etc. (especially titanium nitride).

[0071]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is concretely explained using a drawing.

[0072] (Example 1) By this example, by performing copper CMP explains how to form copper wiring.

Drawing 1 is the schematic diagram showing the CMP equipment used in the example of this invention. It has the structure of the holder 12 which supported the wafer 14 for the surface plate 11 top with which abrasive cloth 17 was stuck with the backing pad 18 rotating, and performing CMP. The retainer ring 13 is formed so that a wafer may not separate in CMP. The polish load in CMP set both the rotational frequencies of 220 g/cm², a surface plate, and a holder to 60rpm. In addition, neither a polish load nor a rotational frequency is restricted to this. Although a polish rate generally becomes quick by increasing a load and rotating speed, as shown in drawing 25, a scratch tends to enter and becomes. However, since polish abrasive grain concentration is low, or since it does not contain in this invention, there is little generating of the polish blemish over a load. Abrasive cloth used the hard Rodel, Inc. cloth IC 1000.

[0073] The polish liquid of this invention is dropped at the rate of about 30 cc/min on abrasive cloth from the 1st feed hopper 15 prepared on the surface plate, and performs CMP. The 1st feed hopper 15 is closed in the phase which CMP ended, supply of polish liquid is suspended, pure water is supplied at the rate of about 3000 cc/min from the 2nd feed hopper 16, and a rinse is performed for 15 – 30 seconds. A wafer is dried, after performing megasonic washing in the condition that a wafer is not dried after that and removing polish liquid.

[0074] First, the polish property of the polish liquid of this invention was investigated using the wafer with which the circuit pattern is not formed. A sample carries out continuation membrane formation of the TiN film with a thickness of 50nm and the Cu film with a thickness of 800nm in a vacuum by the sputtering method as a glue line, after forming silicon oxide with a thickness of 200nm on a silicon wafer. A wafer diameter is 4 inches.

[0075] The polish liquid used by this example mixes the organic acid which is the matter which water-solubility-izes an oxidizing substance and an oxide. As an oxidizing substance, the citric acid was used as hydrogen peroxide solution (2030%H₂ water solution) and an organic acid. A citric acid has the advantage that the solubility to water is high. In order to optimize a mixing ratio, concentration was changed and the polish rate and the etch rate were investigated. In addition, the temperature of polish liquid is a room temperature. When an etch rate dips a sample into polish liquid, it is a rate into which a copper front face is etched, and since wiring structure will not be formed if etching advances superfluously in CMP, its lower possible one is desirable. an etch rate — drawing 2 — the same — still water — the liquid etch rate and the stirring liquid etch rate were investigated. It converted and asked for the polish rate and the etch rate from electric resistance value change.

[0076] The result of having investigated the hydrogen-peroxide-solution dependency of polish liquid to drawing 3 is shown. Citric-acid concentration presupposed that it is fixed at 0.03 % of the weight. a polish rate and still water — the ratio of a liquid etch rate is also doubled and shown. The polish rate showed maximum 84 nm/min, when the concentration of hydrogen peroxide solution was ten volume %, but since the etch rate was the low value of 5 or less nm/min below by 5 volume %, when the ratio of a polish rate and an etch rate was taken, the highest ratio 30 among 5 volume %s was shown. It is not polish rate for the object which serves as a polish rate of 10 or less nm/min, and forms embedding wiring just with hydrogen peroxide solution sufficient only by the citric acid. That is, it is required for both a citric acid and hydrogen peroxide solution to contain. Then, the copper embedding circuit pattern was produced using the polish liquid which mixed 0.03% of the weight of the citric acid with the hydrogen peroxide solution of 5 volume % to pure water. As shown in drawing 9, this polish liquid is in a copper corrosion region.

[0077] The example of the cross-section structure before polish of the sample which forms embedding wiring is shown in drawing 4 (a). The BPSG film (silicon oxide by which boron and Lynn were added) 24 with a thickness of 500nm, and silicon oxide 23 with a thickness of 500nm were formed on the silicon substrate 25 in which the impurity dope layer and the insulator layer were formed, and the slot pattern with a depth of 500nm for wiring was formed in silicon oxide 23 according to the lithography process and the dry cleaning dirty process. After forming the TiN layer 22 with a thickness of 50nm as a glue line on it, continuation membrane formation of the copper thin film 21 with a thickness of 800nm was carried out in the vacuum by the sputtering method. In order to improve step coverage nature furthermore, vacuum heat treatment for 30 minutes was performed by 450-degree Centigrade within the sputtering system. Although impurity dope layers, such as the source and a drain, are formed in the silicon substrate 25, it omits here and has not indicated.

[0078] As a result of performing CMP using the polish liquid which mixed 0.03% of the weight of the citric acid with the hydrogen peroxide solution of 5 volume % for this sample to pure water, the configuration from which DISHINGU and erosion are set to about 50nm or less was processible like drawing 4 (b). As a result of measuring the electrical resistivity of formed copper wiring, the values of 1.9-microhm cm also including the part of a TiN layer were acquired. Moreover, as a result of performing a flow/insulation test using meandering wiring (3 micrometers from wiring width of face of 0.3 micrometers, die length of 40mm), or Kushigata wiring (3 micrometers from wiring spacing of 0.3 micrometers, die length of 40mm), about 100% of yield was obtained.

[0079] Next, the example which formed the copper plug with the polish liquid of this invention is shown. The membrane formation approach and CMP conditions are the same as that of the formation approach of the above-mentioned embedding wiring. The structure of a copper plug with a diameter of 0.5 micrometers formed in drawing 17 (a) — drawing 17 R> 7 (c) is shown. It is the structure as which drawing 17 (a) looked at the cross-section structure in front of CMP, and drawing 17 (b) looked at the cross-section cross section after CMP, and drawing 17 (c) from the top face. In the case of the plug, since opening of an insulator layer was 1 micrometer or less, it was able to form without DISHINGU or erosion like drawing 17 (b) also with elasticity abrasive cloth (for example, Rodel, Inc. Suba800 and XHGM1158). It cannot be overemphasized that hard abrasive cloth (IC1000) can be used.

[0080] About terminal point detection of CMP, it was able to carry out satisfactory. When it carried out as the terminal point detection approach based on change of the turn table of CMP equipment, or the running torque of a wafer holder, the signal shown in drawing 23 was acquired. When polish of Cu was completed when about 350 seconds passed, torque signal strength became strong when it

became the phase which grinds TiN, and about 400 seconds of after that passed, it has judged from reinforcement falling.

[0081] Moreover, terminal point detection was also able to be carried out based on optical spectrum change of the polish liquid after polish processing. Although the polish liquid before polish processing is transparent, as for penetration and polish liquid, a copper ion becomes blue by grinding copper at polish liquid. Then, as shown in drawing 24, as a result of measuring the lightwave signal reinforcement of the polish liquid with which polish processing finished and flowed out on the wavelength of 725nm, it turned out that the terminal point detection of the reinforcement can be fallen and carried out in the phase which polish ended. Since polish liquid was cloudy with the polish liquid with which the conventional polish abrasive grain was added, it was difficult to measure by change of an optical spectrum. Moreover, it was also possible to have made a hole in some abrasive cloth and to have carried out terminal point detection based on the light reflex spectrum change from a wafer front face. When the abrasive grain was contained in polish liquid also in this case, the noise went into the signal with the polish liquid of nebula adhering to a wafer front face, and measurement was difficult.

[0082] In this example, although the citric acid was used as an acid, even if it uses organic acids, such as a malic acid, a malonic acid, a tartaric acid, and a succinic acid, instead of a citric acid, wiring structure can be formed.

[0083] In this example, although the hydrogen peroxide was used as an oxidizer, even if it uses the second iron of a nitric acid, and a potassium periodate instead of a hydrogen peroxide, wiring structure can be formed. However, the pollution abatement of iron or a potassium is needed.

[0084] Moreover, even if the polish liquid containing ammonium hydroxide, an ammonium nitrate, or an ammonium chloride performed CMP, it was able to embed similarly and wiring structure was able to be formed.

[0085] (Example 2) This example explains how to add the anti-corrosiveness matter in the polish liquid used in the example 1, and improve a polish property further. By addition of the anti-corrosiveness matter, the etch rate shown in drawing 3 falls, and the ratio of a polish rate and an etch rate becomes still higher. It becomes possible to prevent being able to prevent that a copper front face is superfluously etched into CMP, and a copper polished surface oxidizing after CMP by this.

[0086] Anticorrosives used BTA. In the polish liquid which mixed 0.03% of the weight of the citric acid with the hydrogen peroxide solution of 5 volume % to pure water, BTA was added 0.1% of the weight. Even if it adds BTA, pH and the oxidation reduction potential of this polish liquid hardly change, but are in the corrosion region of the copper shown in drawing 9. As a result of investigating a copper etch rate like an example 1, as compared with BTA addition before, it was able to decrease to about 1/6. Then, as a result of performing CMP on the same conditions as an example 1 using this polish liquid, embedding wiring which controlled the corrosion of a copper polished surface and was shown in drawing 4 was able to be formed. As a result of measuring the electrical resistivity of formed copper wiring, the values of 1.9-microhm cm also including the part of a TiN layer were acquired. Moreover, as a result of performing a flow/insulation test using meandering wiring (3 micrometers from wiring width of face of 0.3 micrometers, die length of 40mm), or Kushigata wiring (3 micrometers from wiring spacing of 0.3 micrometers, die length of 40mm), about 100% of yield was obtained.

[0087] Moreover, although reduction in which only the depth which is about 100nm is etched into, and the copper wiring section is dented rather than a surrounding insulator layer part like drawing 16 (a) was observed with the polish liquid which does not add BTA when exaggerated CMP was performed for a long time (for example, twice as many time amount as this), it was able to control to several 10nm or less like drawing 16 (b) by using the polish liquid which added BTA. In addition, exaggerated CMP is a thing it is made not to have the polish remainder and to perform for accumulating with the whole wafer.

[0088] What made the above-mentioned polish liquid thick has produced wiring structure similarly. For example, what mixed 0.3% of the weight of BTA with the hydrogen peroxide solution of 30 volume % and 0.15% of the weight of a citric acid to pure water was good. When polish liquid was thick, it was effective in the polish homogeneity in a wafer improving. The homogeneity of a strong solution became 8% or less to homogeneity when polish liquid is thin having been 10% or more. However, a lean solution has the effectiveness which can produce polish liquid cheaply.

[0089] In this example, although the citric acid was used as an acid, even if it uses organic acids, such as a malic acid, a malonic acid, a tartaric acid, and a succinic acid, instead of a citric acid, wiring structure can be formed. For example, it is what mixed 0.2% of the weight of BTA with the hydrogen peroxide solution of 30 volume %, and 0.15% of the weight of a malic acid to pure water, and the good result was obtained.

[0090] Moreover, also when considering as the matter which water-solubilizes a metal and using ammonium hydroxide, by considering as the polish liquid which added BTA, the above-mentioned effectiveness is acquired and embedding copper wiring can be formed.

[0091] (Example 3) In this example, the depressor effect of DISHINGU by abrasive grain concentration reduction and erosion was investigated. The polish liquid (what mixed 0.1% of the weight of BTA with the hydrogen peroxide solution of 5 volume % and 0.03% of the weight of a citric acid to pure water) of an example 2, and the thing which added the alumina abrasive grain (particle diameter: about 200nm) to this polish liquid 2.5% of the weight as an example of a comparison were prepared. It embedded like the example 2 using these polish liquid, and wiring was formed, and the wiring width-of-face dependency of the amount of DISHINGU and the amount of erosion defined as drawing 5 was taken by 90 micrometers from width of face of 0.4 micrometers, the cross-section photograph of wiring with a die length of 400 micrometers was taken with the scanning electron microscope (SEM), and it measured. The configuration of a cross section where the measurement result was drawn on drawing 6 (a) and (b) at drawing 7 R> 7 and drawing 8 based on SEM observation is shown.

[0092] Although wiring width of face was in the inclination which becomes large from drawing 6 (a) and (b) as the amount of DISHINGU and the amount of erosion became thick, by losing an alumina abrasive grain, the amount of DISHINGU was reduced in abbreviation one half, and the amount of erosion of wiring with a width of face of 4 micrometers or less was reduced by even extent (10nm or less) hardly unobservable by SEM. By wiring width of face of 90 micrometers, a remarkable difference is observed from the comparison of drawing 8 (a) and (b).

[0093] Next, the alumina abrasive grain concentration dependency of the amount of DISHINGU and the amount of erosion was investigated. Measurement of both values was performed according to the definition shown in drawing 5. Alumina abrasive grain concentration prepared seven kinds of polish liquid, 0.0001 % of the weight, 0.001 % of the weight, 0.01 % of the weight, 0.05 % of the weight, 0.1 % of the weight, 0.5 % of the weight, and 1 % of the weight. Consequently, when alumina abrasive grain concentration became 0.05 or less % of the weight, the alumina abrasive grain became a value with close [comparable as the polish liquid which is not], and both values were in agreement with the result of drawing 6 (b) in the range (20nm or less) with error. Thereby, when alumina abrasive grain concentration performs CMP using 0.05 or less % of the weight of polish liquid showed [which controlled DISHINGU and erosion] that it embedded and wiring structure could be formed.

[0094] (Example 4) In this example, the scratch depressor effect by reduction of abrasive grain concentration was investigated. The polish liquid added 5% of the weight was prepared for the polish liquid (what mixed 0.1% of the weight of BTA with the hydrogen peroxide solution of 5 volume %, and 0.03% of the weight of a citric acid to pure water) of an example 2, and this for the alumina abrasive grain (particle diameter: about 200nm) 2.5% of the weight 1% of the weight 0.5% of the weight 0.0001 % of the weight, 0.001 % of the weight, 0.01 % of the weight, 0.05 % of the weight, and 0.1% of the weight. CMP on the copper thin film front face which does not have a circuit pattern using these polish liquid, and the front face of silicon oxide was performed.

[0095] Consequently, although 100-1000 punctiform scratches per wafer were observed with the optical microscope in the silicon oxide front face which performed CMP with the polish liquid of 1% of the weight or more of alumina abrasive grain concentration as shown in drawing 25, with the wafer which performed CMP with the polish liquid of 0.5 or less % of the weight of alumina abrasive grain concentration, some were controlled to extent. Since the magnitude of a scratch is 1 micrometer or less, if it is the number of scratches of this level, it is level which does not pose a problem in order to form wiring structure.

[0096] Next, the scratch formed in a copper front face was investigated. The linear scratch which can be distinguished visually occurred in the copper front face which performed CMP with the polish liquid of 0.5% of the weight or more of alumina abrasive grain concentration. The scratch generating number per wafer was an increasing inclination as alumina abrasive grain concentration increased. Although

the numbers of scratches generated with the wafer which performed CMP with the polish liquid of 0.1% of the weight of alumina abrasive grain concentration were some, as a result of performing surface concavo-convex observation by observation and AFM (atomic force microscope) of a wafer cross section according to this sample to SEM, it turned out that the depth of a scratch is about 100nm. Since the depth of embedding copper wiring is 500nm, the scratch which is 100nm poses a problem. [0097] The scratch which can be distinguished visually disappeared on the copper front face which performed CMP with the polish liquid of 0.1 or less % of the weight of alumina abrasive grain concentration. As a result of observing these samples by SEM and AFM, it turned out that the depth of a scratch is about 10nm. it comes out to this extent, and if it is, the electric resistance of wiring will hardly be affected

[0098] Furthermore, since generating of a scratch was reduced, a polish load and rotating speed could be increased, and it was effective in becoming possible to gather a polish rate.

[0099] As a result of actually embedding like an example 1 using polish liquid of 0.1 or less % of the weight of abrasive grain concentration, forming wiring and performing a flow/insulation test using meandering wiring (3 micrometers from wiring width of face of 0.3 micrometers, die length of 40mm), or Kushigata wiring (3 micrometers from wiring spacing of 0.3 micrometers, die length of 40mm), about 100% of yield was obtained.

[0100] (Example 5) In this example, the peeling depressor effect by reduction of abrasive grain concentration was investigated. The polish liquid added 10% of the weight was prepared for the polish liquid (what mixed 0.1% of the weight of BTA with the hydrogen peroxide solution of 5 volume %, and 0.03% of the weight of a citric acid to pure water) of an example 2, and this for the alumina abrasive grain 5% of the weight 1% of the weight 0.5% of the weight 0.0001 % of the weight, 0.001 % of the weight, 0.01 % of the weight, 0.05 % of the weight, and 0.1% of the weight. What formed the copper thin film with a thickness of 800nm by sputtering on silicon oxide on both sides of the TiN layer with a thickness of 5nm (1/10 of thickness of an example 1) was used for the sample. CMP was performed for this sample using the above-mentioned polish liquid.

[0101] Consequently, peeling occurred between the copper layer and the TiN layer from the wafer periphery which performed CMP with the polish liquid of 1% of the weight or more of alumina abrasive grain concentration. The frictional force generated on an alumina abrasive grain and a copper front face is considered to be the cause. With the wafer which performed CMP with the polish liquid of 0.5 or less % of the weight of alumina abrasive grain concentration, frictional force declined and peeling was not generated at all. Furthermore, when generating of peeling decreased, a polish load and rotating speed could be increased, and it was effective in becoming possible to gather a polish rate.

[0102] Then, it embedded like the example 2 using polish liquid of 0.5 or less % of the weight of abrasive grain concentration, and wiring was formed. The sample which set the TiN layer 22 of drawing 4 to 5nm was used for the sample. Consequently, a copper thin film did not separate, it was able to embed and wiring was able to be formed.

[0103] (Example 6) In this example, the effectiveness of improvement in the detergency by reduction of abrasive grain concentration was investigated. The polish liquid added 10% of the weight was prepared for the polish liquid (what mixed 0.1% of the weight of BTA with the hydrogen peroxide solution of 5 volume %, and 0.03% of the weight of a citric acid to pure water) of an example 2, and this for the alumina abrasive grain 5% of the weight 1% of the weight 0.5% of the weight 0.0001 % of the weight, 0.001 % of the weight, 0.01 % of the weight, 0.05 % of the weight, and 0.1% of the weight. CMP removed the copper thin film and TiN thin film which were formed on silicon oxide with these polish liquid, and after pure water washed the silicon oxide front face which appeared in the front face, the alumina abrasive grain (the number of defects) which remains was investigated using velum defective equipment. Magnitude measured the number per wafer about the defect 0.2 micrometers or more. The magnitude of a wafer is 4 inches.

[0104] Consequently, it turned out that the number of defects decreases according to reduction of alumina abrasive grain concentration as shown in drawing 10 , and the number of defects can be reduced to 100 or less pieces only by megasonic washing if it is 0.01 or less % of the weight of concentration. Conventionally, since the alumina abrasive grain polish liquid of 1% of the weight or more of concentration was used, brush washing and megasonic washing of polyvinyl alcohol (PVA) were used together, and the number of defects was reduced to 100 or less pieces. Therefore, when

abrasive grain concentration grinds using 0.01 or less % of the weight of polish liquid, it is effective in reducing a washing routing counter. Or by performing the same washing process as usual, it is effective in reducing the number of foreign matters more.

[0105] (Example 7) This example shows that a CMP processing routing counter can be reduced by reduction of abrasive grain concentration. Down stream processing of CMP at the time of using conventional polish liquid is shown in drawing 1111. With conventional CMP equipment, alumina abrasive grain concentration was as high as 1 % of the weight or more, and in order to prevent the blinding to the abrasive cloth of an abrasive grain, before performing CMP, conditioning of the abrasive cloth for several 10 seconds to several minutes was performed, for example.

[0106] Moreover, CMP of an insulator layer was performed about 2 minutes from several 10 seconds after the metal CMP for forming an embedding wiring layer in order to remove the damage layer on front faces of an insulator layer, such as silicon oxide exposed by polish. Then, it moves to a washing process, without drying a wafer, and the 1st brush washing by ammonia liquor is performed for the object of abrasive grain clearance. In order to remove metal contamination of the damage layer on front faces of an insulator layer, such as silicon oxide, furthermore, the 2nd brush washing by rare fluoric acid (HF) was performed. The wafer was dried after megasonic washing removed the abrasive grain to the target level eventually.

[0107] The whole CMP process at the time of using less than 0.01% of the weight of the low concentration polish abrasive grain content polish liquid concerning this invention for drawing 12 is shown. With CMP equipment, since the blinding of an abrasive grain stopped almost occurring, except when new abrasive cloth was used, conditioning almost became unnecessary. When abrasive grain concentration increased 1/10 time, the life of abrasive cloth increased 10 times. Moreover, since the damage layer by the scratch on the front face of silicon oxide etc. was lost, it became unnecessary [CMP of an insulator layer]. At the washing process, it was able to wash to the level (the number of defects) conventional only by megasonic washing.

[0108] As a result of total reflection fluorescence X rays' estimating heavy metal pollution, it was able to wash to the level conventional only by megasonic washing also about this point. As compared with the conventional CMP process, process time amount was eventually shortened by about 1/2.

Although the process of drawing 12 is usable practically if abrasive grain concentration is 0.01 or less % of the weight, 0.005 or less % of the weight is desirable.

[0109] (Example 8) In this example, the effectiveness of the cost reduction of the abrasive cloth by reduction of abrasive grain concentration and an abrasive material was investigated.

[0110] If the alumina abrasive material for Copper CMP makes CMP time amount 5 minutes also including exaggerated polish time amount and an abrasive material is supplied in CMP equipment the rate for 100 cc/, it will be used 1l. by 1 time of CMP. Moreover, abrasive cloth exhausts one sheet by CMP of about 400 sheets. Furthermore, the after washing station other than CMP equipment is required.

[0111] The breakdown of CMP related cost in case the conventional alumina abrasive grain concentration performs CMP using 1% of the weight or more of polish liquid is shown in drawing 13. Unlike other semi-conductor associated equipment, it turns out that the cost of the abrasive cloth which is consumable goods, and an abrasive material occupies about 70% of the whole.

[0112] On the other hand, with the polish liquid of this invention, it becomes possible by reducing alumina abrasive grain concentration to 0.001 or less % of the weight to reduce CMP related cost greatly. Although the cost of the drug solution added in polish liquid is needed, it is about [of the cost of the conventional alumina abrasive material] 1/100. Since the frequency of conditioning where cost of abrasive cloth was also performed conventionally decreases, it is reducible.

[0113] If a facility of an abrasive material feeder, an abrasive material agitator style, an abrasive material processor, etc. will become unnecessary if alumina abrasive grain concentration is 0.0001 or less % of the weight, and alumina abrasive grain concentration is set to 0 also about CMP equipment, the raising dust preventive measures in a clean room will also become unnecessary, and will serve as cost reduction conventionally as compared with elegance. Also about a washing station, since the conventional brush washing becomes unnecessary, it becomes the cost of one half extent. From the above result, about 70% of cost is reducible in the whole CMP relation by using the polish liquid of this invention.

[0114] (Example 9) This example explains how to embed with a nitric acid and the polish liquid using BTA, and form copper wiring. Since it is possible for a nitric acid to have the oxidation to copper, and to water-solubilize copper in the property of the own acid of a nitric acid, it is possible to serve as two sorts of operations of this invention with one drug solution. BTA has the effectiveness which controls etching like an example 2, and it becomes possible to raise the ratio of a polish rate and an etch rate. It becomes possible to prevent being able to prevent that a copper front face is superfluously etched into CMP, and a copper polished surface oxidizing too much after CMP by this. the concentration of polish liquid — nitric-acid: — it is the water solution which mixed 0.2 volume % and BTA:0.01 % of the weight to pure water. As shown in drawing 9, this polish liquid is in a copper corrosion region.

[0115] As a result of investigating a copper etch rate like an example 1, it was able to decrease to about 1/6 by addition of BTA. Then, as a result of performing CMP on the same conditions as an example 1 using this polish liquid, the corrosion of a copper polished surface was able to be controlled and embedded and wiring was able to be formed. As a result of measuring the electrical resistivity of formed copper wiring, the values of 1.9-microhm cm also including the part of a TiN layer were acquired. Moreover, as a result of performing a flow/insulation test using meandering wiring (3 micrometers from wiring width of face of 0.3 micrometers, die length of 40mm), or Kushigata wiring (3 micrometers from wiring spacing of 0.3 micrometers, die length of 40mm), about 100% of yield was obtained.

[0116] Moreover, although the phenomenon of the copper wiring section having been etched and denting rather than a surrounding insulator layer part was observed with the polish liquid which does not add BTA (copper disappeared when especially nitric-acid concentration was as high as 1% or more), it was able to control to several 10nm or less like drawing 16 (b) by using the polish liquid which added BTA.

[0117] When the alumina abrasive grain was added in this polish liquid, the scratch occurred in silicon oxide by the concentration which exceeds 1 % of the weight to a copper polished surface by the concentration exceeding 0.1 % of the weight. Moreover, when the polish liquid of the concentration exceeding 0.5 % of the weight performed CMP of the copper thin film whose substrate TiN layer is 5nm, peeling occurred. A scratch and peeling have been prevented by reducing an alumina abrasive grain below to such concentration. When it was furthermore 0.01 or less % of the weight of concentration, the number of defects could be reduced to 100 or less pieces only by megasonic washing, and it turned out that it becomes unnecessary [brush washing by the drug solution].

[0118] Next, formed assessment of the amount of DISHINGU of embedding wiring and the amount of erosion was performed. Like the result shown in drawing 6, when alumina abrasive grain concentration became 0.05 or less % of the weight, the alumina abrasive grain became a value with close [comparable as the polish liquid which is not], and both values were in agreement with drawing 6 (b) in the range (20nm or less) with error. Therefore, the embedding wiring structure and plug structure which controlled DISHINGU as shown in drawing 4 and drawing 17, and erosion have been formed by performing CMP using this polish liquid.

[0119] (Example 10) In this example, laminating wiring structure was produced with the polish liquid (hydrogen peroxide solution: 30 volume %, malic-acid:0.15 % of the weight, BTA:0.2 % of the weight) of an example 2, and the experiment which shows the effectiveness was conducted. CMP using the polish liquid which contains the conventional alumina abrasive grain 1% of the weight as comparative experiments was also performed.

[0120] The two-layer wiring structure acquired as a result of conventional polish liquid's performing CMP to drawing 14 is shown. Although the semiconductor device in which diffusion layers, such as the source and a drain, were formed is produced by the silicon substrate section 25, it omits here and has not indicated (the same is said of drawing 15 to drawing 20). The depression of the front face by DISHINGU 36 produced in the insulator layer section 23 during the wiring 21 of the 1st layer, erosion 37, and the scratch 38 became a cause, the polish 32 [remainder] of a metal membrane, and 33 and 34 arose also on insulator layer 35 front face which formed membranes on it, respectively, and the polish remainder occurred as a problem of the electric short circuit during the copper wiring 31 of a two-layer eye. In addition, 39 is a TiN layer and 52 is the insulator layer layer of a through hole layer.

[0121] Such a problem was not generated by the sample which performed CMP with the polish liquid

which does not contain an abrasive grain on the other hand as shown in drawing 15. In addition, in order that there may be no TiN layer after copper wiring, there is **** with which copper diffuses the inside of silicon oxide and pollutes a semiconductor device. Although 50nm of silicon nitrides is formed on copper wiring in order to prevent it, it has not omitted and indicated in drawing 14 and 15 (drawing 18, and 19 and 20 are omitted similarly).

[0122] The part to which the wiring 21 of the 1st layer and the wiring 31 of a two-layer eye were connected by the copper plug 40 was shown in drawing 18. It produces by performing CMP with the above-mentioned polish liquid on each class also including a plug. The defect problem of the electric short circuit by DISHINGU or erosion as shown in drawing 14, and the scratch was not generated at all. Moreover, other polish liquid which indicated polish liquid in the example 1 and the example 2, and the example 9 was able to form the multilayer interconnection similarly.

[0123] Like drawing 20, a plug part can also be formed by the tungsten film by the high CVD method of coat nature. However, a seam 43 (it may be called a keyhole etc.) is easy to be formed in a plug center section, and the problem on which polish liquid makes the interior corrode the penetration substrate copper wiring 21 within an instant from there may generate a tungsten. The situation was shown in drawing 20 (a). It is the copper wiring section which 44 corroded. At that time, by adding copper anticorrosives, for example, BTA, in the polish liquid of a tungsten, by the time the polish liquid which sank into the interior of a tungsten was removed at the washing process, the corrosion of copper wiring was able to be prevented. The result was shown in drawing 20 (b). Moreover, since the abrasive grain is not contained in polish liquid, an abrasive grain does not remain in a seam.

[0124] The sample which formed two-layer wiring by the dual DAMASHIN method was shown in drawing 19. This is a technique which produces the plug and the 2nd-layer wiring to wiring of the 1st layer by polish once. Here, the above-mentioned polish liquid performs the wiring layer of the 1st layer, the wiring layer of after polish, a plug, and a two-layer eye also performs CMP with the above-mentioned polish liquid, and it produces. 41 is the plug part formed of dual DAMASHIN. The defect problem of the electric short circuit by DISHINGU or erosion as shown in drawing 14, and the scratch was not generated at all. Moreover, what indicated polish liquid in the example 1 and the example 2 was able to form the multilayer interconnection similarly.

[0125] Signs that formed the tungsten plug 42 in drawing 21 on the impurity dope layer 45 of a silicon substrate using the polish liquid of this invention, and it connected with the copper wiring 21 were shown. It checked connecting each semiconductor device, producing LSI and operating by besides, forming a multilayer interconnection in a layer, as shown above.

[0126]

[Effect of the Invention] a washing process advanced [that the approach the polish liquid which does not contain the polish abrasive grain of this invention performs CMP has the effectiveness which controls a scratch, peeling DISHINGU, and erosion by the abrasive material containing the conventional polish abrasive grain as compared with the approach of performing CMP], and abrasive material supply / processor — not needing — the cost of consumable goods, such as an abrasive material and abrasive cloth, — ** — and it is possible to perform CMP at a practical polish rate.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.